Untersuchungen über die Art der Wasserbindung in Arsen-V- und Antimon-V-Aquoxyden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. **Manfred Gieseler**
aus Treuburg / Ostpreußen

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544307_0020

Untersuchungen über die Art der Wasserbindung in Arsen-V- und Antimon-V-Aquoxyden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. **Manfred Gieseler**
aus Treuburg / Ostpreußen

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1966

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1963 - April 1966 im anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für seine fruchtbaren Anregungen und Ratschläge sowie für sein stetes Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Priv. Dozent Dr. E. Schwarzmann bin ich für wertvolle Diskussionen sehr verbunden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG 3

2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN 6
2.1 IR-Spektroskopie 6
2.2 Protonenresonanz 6
2.3 Differentialthermoanalyse 7
2.4 Isobarer Abbau 7
2.5 Gesamtwasserbestimmung 9
2.6 Röntgenographische Untersuchungen 11
2.7 Analytisch-chemische Methoden 13

3. UNTERSUCHUNGEN AN ARSEN-V-AQUOXYDEN 15
3.1 Darstellung der Präparate 15
3.11 Oxydation von As_2O_3 mit Salpetersäure 15
3.12 Oxydation von As_2O_3 mit H_2O_2 15
3.13 Kationenaustausch von Arsenaten 16
3.14 Darstellung von wasserfreiem As_2O_5 17
3.15 Darstellung definierter Hydrat- und Deuteratverbindungen 18
3.16 Hydrothermale Versuche 19
3.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Arsen-V-Aquoxyden 21
3.21 IR-Spektren 21
3.211 Arsen-V-Oxyd 21
3.212 Arsen-V-Aquoxyde 21
3.22 Protonenresonanz 24
3.23 Ergebnisse mit der Differentialthermoanalyse 26
3.231 Verwendung der Standardeinrichtung 26
3.232 Verwendung eines abgeschlossenen Systems 27
3.24 Röntgenographische Vergleiche 30
3.25 Analytisch-chemische Ergebnisse 33
3.26 Untersuchungen über die isotherme Bewässerung von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd 37

4. UNTERSUCHUNGEN AN ANTIMON-V-AQUOXYDEN 42
4.1 Darstellung der Präparate 42
4.11 Hydrolyse von Antimon-V-Chlorid 42
4.12 Kationenaustausch von Hexahydroxoantimonaten 42
4.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Antimon-V-Aquoxyden 45
4.21 IR-Spektren 45
4.211 Antimon-V-Aquoxyde unterschiedlichen Entwässerungsgrades 45
4.212 Thermisch abgebaute Antimon-V-Aquoxyde 45
4.213 Getemperte Präparate 46
4.22 Protonenresonanz 51
4.23 Temperaturabhängige Untersuchungen 51
4.231 Differentialthermoanalyse 51
4.232 Isobarer Abbau 54
4.24 Wasserbestimmungen und Antimon-V-Analysen 56
4.25 Röntgenographische Vergleiche 59

5. ZUSAMMENFASSUNG 63
5.1 Arsen-V-Aquoxyde 63
5.2 Antimon-V-Aquoxyde 63

LITERATURVERZEICHNIS 65

1. EINLEITUNG

In neuerer Zeit ist versucht worden, eine Systematik von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser, der sogenannten Aquoxyde, aufzustellen (1). Hiernach werden diese Verbindungen je nach Art der Wasserbindung voneinander unterschieden in Hydroxyde, Hydroniumverbindungen, Oxydhydrate und Oxydaquate.

Bei den Aquoxyden der Elemente der fünften Hauptgruppe in der fünfwertigen Oxydationsstufe, die man sich formal aus Oxyd und Wasser zusammengesetzt vorstellen kann, liegen bezüglich der Bindung des Wassers recht unterschiedliche Verhältnisse vor.

Seit langem bekannt und gut untersucht (2) ist das gasförmige Stickstoffdioxydhydroxyd $NO_2(OH)$, in protonisierter Form als Salpetersäure bezeichnet. So muß beim Stickstoff, der keine d-Elektronen zur Verfügung hat, durch Ausbildung von π-Bindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff der Aufbau diskreter Moleküle erfolgen.

Anders verhält es sich bei den folgenden Elementen dieser Gruppe. Das Vorhandensein von d-Elektronen befähigt sie zur Bildung hochmolekularer, fester Aquoxyde, wobei die Bindung zum Sauerstoff über eine σ-Bindung erfolgt (Doppelbindungscharakter der P-O- bzw. As-O-Bindung im fünfwertigen Oxyd 22 % bzw. 10 % n. Pauling). Abgesehen von der erwähnten Sonderstellung der Stickstoffverbindungen sind jedoch auch unterschiedliche Bindungsverhältnisse bei den Aquoxyden von Phosphor, Arsen und Antimon zu erwarten. Phosphor tritt in den Phosphaten und Aquoxyden der fünfwertigen Oxydationsstufe ausschließlich vierfach koordiniert auf. Bei den entsprechenden Verbindungen des fünfwertigen Antimons liegen in Lösung mit Sicherheit (3,4), in festem Zustand mit großer Wahrscheinlichkeit (5,6) sechsfach koordinierte Einheiten vor. In diesem Zusammenhang betrachtet werden bei fünfwertigen Arsenaquoxyden sowohl die 4er als auch 6er Koordination als möglich angenommen (7), was auch mit der Größe der Ionenradien vereinbar ist (N^{5+} 0.11, P^{5+} 0.34, As^{5+} 0,49 und Sb^{5+} 0.62 Å).

Auf Grund der großen Ähnlichkeit von Phosphaten und Arsenaten, was sich auch in der häufig auftretenden Isomorphie dieser Verbindungen zeigt, hat man versucht, diese Verhältnisse auch auf die freien Säuren zu übertragen und in Analogie zum Phosphor Ortho-, Pyro- und Meta-Arsensäuren formuliert, wobei selbst bei den Phosphorsäuren in Frage steht, ob diese Verbindungen isoliert stabil sind. Van WAZER (8) behandelt das System P_4O_{10}/H_2O bei kleineren Verhältnissen als 1/6 als Gemischzusammensetzungen mit End-, Verzweigungs- und Mittelgruppen, die sich im Gleichgewicht befinden. Als Untersuchungsmethoden dieser Gemischzusammensetzungen haben nur solche einen Aussagewert, wie z. B. die hochauflösende NMR-Spektroskopie, die ohne Eingriff in das Gleichgewicht die einzelnen Spezies nebeneinander bestimmen können.

Bei den fünfwertigen Arsenaquoxyden t reten diese Schwierigkeiten ebenso auf; umso mehr, als bekannt ist (9, 10), daß die P-O-As- und die As-O-As-Bindungen weit hydrolyseempfindlicher sind als die entsprechenden P-O-P-Bindungen.

Es ist wiederholt beschrieben worden, wie mit Hilfe von Abbaureaktionen Aussagen über die auftretenden Spezies bezüglich ihrer Zusammensetzung gemacht werden können (11,12,13,14).

Im ersten Teil dieser Arbeit über Arsen-V-Aquoxyde ist nun versucht worden, eingedenk der oben beschriebenen Schwierigkeiten moderne Untersuchungsmethoden, vor allem die IR-Spektroskopie, an Präparaten einzusetzen, die keine einheitliche Spezies sondern Gemischzusammensetzungen mit bekannten Arsen-V-Oxyd-Wasserverhältnissen darstellen und sie entsprechend der Systematik der Aquoxyde zu klassifizieren.

Es ist schon lange bekannt, daß im Gegensatz zu den Arsen-V-Aquoxyden die Antimon-V-Aquoxyde einen ausgeprägt kolloidalen Charakter besitzen (15,16). Auf Grund dieser Eigenschaften, die zudem noch mit der Art der Darstellung stark differieren, sind die Analogien zu den Aquoxyden des vierwertigen Zinns weit ausgeprägter als zu denen des fünfwertigen Arsens.

Bisher ist die Art der Wasserbindung in den Antimon-V-Aquoxyden verschiedentlich mit klassischen Methoden wie isothermer und isobarer Entwässerung untersucht worden (18, 17). Mit Hilfe der andeutungsweise auftretenden Unstetigkeiten im Abbau sollte auf definierte Verbindungen geschlossen werden (19). Aus der Form der Abbaukurven wurde entnommen, daß der kolloidale Zustand der Antimon-V-Aquoxyde im Gegensatz zu denen des Zinn-4 nur ein relativ wenig stabiler Zwischenzustand zu gittermäßig geordneten Verbindungen darstellt, die durch Alterung und Temperaturerhöhung erreichbar sein sollen (20, 21).

Im zweiten Teil dieser Arbeit über Antimon-V-Aquoxyde soll versucht werden, mit Hilfe moderner Methoden wie IR- und NMR-Spektroskopie an fremdionenfreien Präparaten eine Einordnung in die oben von GLEMSER angegebene Systematik vorzunehmen.

2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

2.1 Infrarot-Spektren

Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät der Firma Leitz, Wetzlar, unter Verwendung eines NaCl- bzw. KBr-Prismas mit NaCl- bzw. KBr-Platten, bei Arsenaquoxyden auch mit AgCl- bzw. CaF_2-Platten aufgenommen. Als Suspensionsmittel dienten Paraffinöl, Chlorkarbonöl und Hexachlorbutadien. Vor jeder Messung wurde das Gerät durch Austausch der Probenküvette gegen eine Polystyrolfolie geeicht. Die Substanzkonzentration betrug ca. 40 mg / 10 Tropfen Suspensionsmittel. Die Vorbereitung der IR-Präparate von Arsenverbindungen wurde ausschließlich in einer Trockenbox unter Stickstoff ausgeführt, um eine Feuchtigkeitsaufnahme dieser hochgradig hygroskopischen Substanzen auszuschließen. Die Präparation nach der KBr-Technik ist für die Untersuchung von Arsenverbindungen unbrauchbar, einerseits wegen der oben angeführten Feuchtigkeitsempfindlichkeit, andererseits reagiert fünfwertiges Arsen beim Preßvorgang vollständig unter Oxydation des Kaliumbromids. Ebenso läßt sich bei wasserhaltigen Arsenverbindungen eine geringe Reaktion mit den KBr-Platten nicht vermeiden.

Die starken Eigenbanden der Suspensionsmittel vor allem im längerwelligen Bereich wurden durch Einbringen einer Küvette, gefüllt mit reinem Suspensionsmittel, zum großen Teil kompensiert.

2.2 Protonenresonanz

Für die Aufnahme der Protonenbreitlinien-KMR-Spektren von Arsen und Antimonverbindungen wurde ein Gerät der Firma Trüb & Täuber, Zürich, verwendet.

Gemessen wurde die erste Ableitung der magnetischen Absorption, wobei die integrierte Kurve ein ungefähres Maß für die Zahl der absorbierenden Protonen in den Verbindungen darstellt.

Die Messungen wurden sowohl bei normalen als auch tiefen Temperaturen vorgenommen. Als Probenbehälter diente ein verschließbares Teflonröhrchen, das

gegenüber den kommerziellen Glasröhren den Vorteil des etwas größeren Substanzvolumens hat. Diese Änderung war notwendig, weil bei den meisten hier zu untersuchenden Substanzen die Zahl der absorbierenden Protonen der OH-Gruppen im Verhältnis zur Menge des frei beweglichen Wassers sehr gering ist.

2.3 Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse wurde ausgeführt mit einem Gerät der Firma Netsch, Selb, zusammengestellt aus einem Ofen mit dem Heizsteuergerät 406 und dem Meßkopf mit Anschluß an den Temperaturschreiber.

Als Abbaugefäße wurden Quarz- bzw. Platintiegel verwendet. Bezugssubstanz war in allen Fällen α -Al_2O_3.

Die oben beschriebene Anordnung konnte zu allen Abbauuntersuchungen an Antimon-V-Aquoxyden verwendet werden, während sie bei Arsenverbindungen versagen muß, da diese infolge ständiger Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit eine Aussage über ihre Ausgangszusammensetzung zweifelhaft machen.

Aus diesem Anlaß wurde ein DTA-Meßkopf in abgeschlossenem System verwendet, der vor dem Abbauprozeß in der Trockenbox unter Stickstoff mit der zu untersuchenden Arsenverbindung beschickt werden konnte.

In direkter Verbindung zu dem Abbaugefäß, das im Ofen beheizt wird, steht eine Kondensationsfalle, welche unter Kühlung alle gasförmigen Reaktionsprodukte während des Abbaues aufnehmen kann.

Eine eingehende Beschreibung dieses DTA-Geräteteils folgt unter 3.232.

2.4 Isobarer Abbau

Für den isobaren Abbau von Antimon-V-Aquoxyden wurde als Anzeige ein Gerät der Firma Balzers, der Sorboprint SPG 1, und als Aufheizanlage Teile aus der Apparatur für die Differentialthermoanalyse der Firma Netsch verwendet, nämlich Ofen mit dazugehörendem Steuergerät.

Die abzubauende Substanz befindet sich in einem Rezipienten, Abb. 1, der über ein elektromagnetisch stellbares Vakuumventil als Gasauslaß mit einer

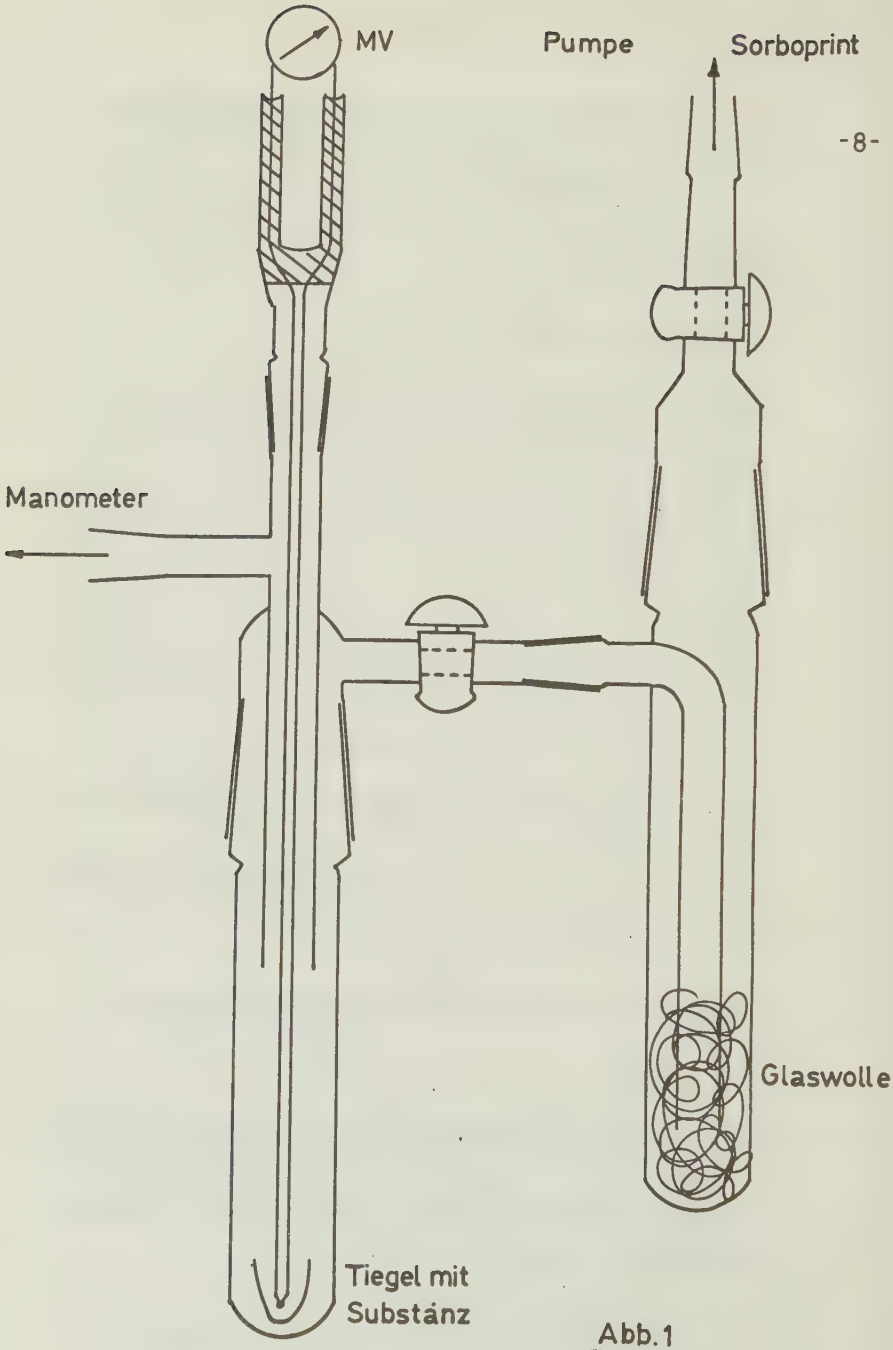

MV
Pumpe
Sorboprint
Manometer
Glaswolle
Tiegel mit
Substanz

Abb.1

Vakuumpumpe verbunden ist.

Ein Piranimanometer am Rezipienten dient als Meßfühler für einen Regelkreis, der beim isobaren Verlauf der Reaktion durch Öffnen und Schließen des Magnetventils für einen Druck sorgt, der zwischen zwei einstellbaren, engen Grenzen auf und ab pendelt.

Eine diskontinuierliche Gasabgabe während des konstanten Aufheizaktes wird demnach als zeitlich abhängige Folge von Ventilbetätigungen registriert. Ihre Anzahl stellt ein Maß für die abgegebene Gasmenge dar, während ihre zeitliche Folge der Abbautemperatur entspricht.

Der an den Regler angeschlossene Schreiber registriert den Zeitpunkt einer jeden Ventilbetätigung, bezogen auf den Beginn der Aufheizung, außerdem liefert er Gesamtdauer der Reaktion, die Summe der Ventilbetätigungen und über ein Thermoelement den zeitlichen Verlauf der Probentemperatur.

Jeder Abbaumessung muß eine Leeraufnahme über denselben Temperaturbereich vorausgehen, um eventuelle Korrekturen, bedingt durch Undichtheiten, Desorption von Gasen aus der Oberfläche der Apparatur u. a. berücksichtigen zu können.

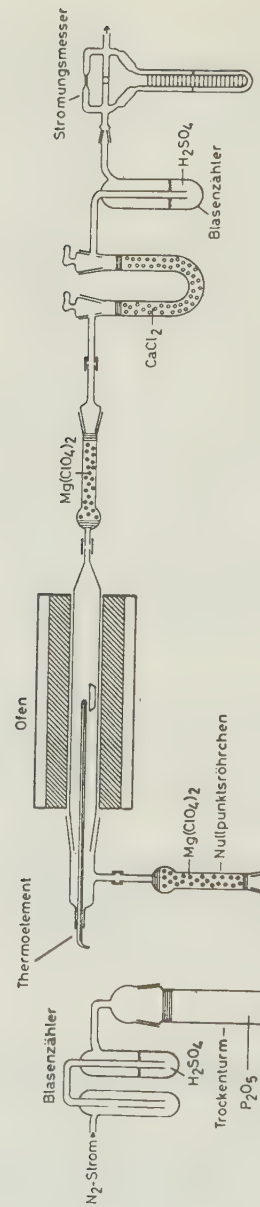
Bei Parallelversuchen wurde zwischen Rezipient und Magnetventil eine Kondensationsfalle, gekühlt mit Kohlensäure-Aceton, geschaltet, um Aussagen über Abgabe anderer Gase außer Wasser, vorzugsweise Sauerstoff, während des Abbaues machen zu können.

Der funktionelle Zusammenhang zwischen zeitlicher Folge der Ventilbetätigungen, bezogen auf den Beginn der Aufheizung, und ihrer Anzahl ergibt den Verlauf des isobaren Abbaues der untersuchten Substanz.

2.5 Gesamtwasserbestimmung

Die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes wurde mit Hilfe des thermischen Abbaues vorgenommen. Abb. 2.

Die Substanzen werden in einem liegenden Quarzrohr, das von einem Ofen



Apparatur zur Gesamtwasser-Bestimmung

Abb. 2

beheizt wird, in einem trockenen Stickstoffstrom langsam steigender Temperatur ausgesetzt, wobei das abgegebene Wasser in einem nachgeschalteten Absorptionsrohr von Magnesiumchlorat gebunden wird. Apparative Details sind in der unten folgenden Abbildung zu ersehen. Abb. 2.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wurde von Membranventilen sehr konstant auf 2,5 ltr N_2 / h gehalten. Die Abbautemperatur richtete sich nach der jeweiligen Substanz. Für Arsenverbindungen wurde die Temperatur bis auf ca. 500° C gebracht und anschließend 8 h gehalten. Antimonverbindungen wurden bei 350° C abgebaut. Höhere Temperaturen müssen vermieden werden, da sich eine steigende Zersetzung unter Sauerstoffabgabe zu niederen Oxyden bemerkbar macht, während die Wasserabgabe bereits abgeschlossen ist.

Zu erwähnen sind noch einige technische Einzelheiten der Apparatur. Um Turbulenz des Stickstoffstromes auszuschließen, sind Abbaurohrein- und -auslaß mit Kapillaren von ca. 1 mm Durchmesser versehen.

Apparaturbedingte Meßfehler konnten dadurch berücksichtigt werden, daß von Zeit zu Zeit Eichmessungen mit Calciumsulfatdihydrat vorgenommen wurden. Außerdem wurde zu jedem Substanzabbau eine Leerheizung durchgeführt. Es zeigte sich, daß auf möglichst guten Übergang Glas auf Glas zu achten ist. Als Verbindungsmaterial wurde Silikonschlauch verwendet, der sich wegen seiner feuchtigkeitsabstoßenden und gut dichtenden Eigenschaften gegenüber Gummidruckschlauch besser bewährte.

Für die Vakuumtrocknung von Magnesiumperchlorat ist das Verfahren von ALIMARIN (22) herangezogen worden.

2.6 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenspektren wurden ausschließlich zur Ermittlung der Identität der einzelnen Präparate untereinander herangezogen. Eine weitere Auswertung wurde nicht vorgenommen.

Zu diesem Zweck waren symmetrische Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer mit einer 57,3 mm Seemann-Kamera angemessen. Die Belichtungszeiten mit Cu K_α-Strahlung und Nickelfilter lagen für trockene Arsenpräparate bei 4 h, für Antimonverbindungen zwischen 8 und 12 h. Weitere technische Aufnahmedaten werden in 3.24 und 4.25 bei der Angabe der ϑ-Werte angeführt.

Arsenverbindungen, deren Wassergehalt sehr gering ist, sowie wasserfreies Arsen-V-Oxyd konnten in der Trockenbox unter Stickstoff in Lindemannröhrchen von 0,3 bzw. 0,5 mm Durchmesser präpariert werden.

Für solche Arsenpräparate, deren Wassergehalt größer ist, war diese Methode nicht mehr durchführbar, da ihre starke Hygroskopizität das Einbringen in die Glasröhren unmöglich machte.

Hierfür kam das Röntgen-Diffraktometer PW 1051 von Philips zur Anwendung. Als Probenträger sind Aluminiumplatten unbrauchbar, da sie von fünfwertigen Arsenverbindungen oxidiert werden. An ihre Stelle trat ein mit Flußsäure geätzter Glasträger gleichen Ausmaßes. Um die Substanzen während der Aufnahmedauer vor Feuchtigkeit zu schützen, wurde ein Abdeckverfahren verwendet, das sich bestens bewährte. Über den völlig mit Substanz gefüllten Trog wird eine Klarsichtfolie von 10 μ Dicke mit Hilfe eines Kunstharzes absolut dicht aufgeklebt (Klarsichtfolie Styroflex der Firma Norddeutsche Seekabelwerke, Nordenham, Kunstharz Oppanol B 10 der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG). Das Kunstharz wurde zur besseren Handhabung mit Petroläther 40 - 60° C verdünnt, der sehr schnell wieder verdampft und auf dem Probenträger eine gleichmäßige Klebschicht für die Folie zurückläßt. Diese Vorarbeiten sind unter völligem Feuchtigkeitsausschluß in der Trockenbox vorgenommen worden. Eine Eichung des für diese Zwecke verwendeten Trägers wurde ausgeführt. Wasserfreies Arsen-V-Oxyd, das gemischt mit Aluminiumpulver auf diese Weise präpariert wird, zeigt die gleichen Reflexe innerhalb der Meßgenauigkeit wie dieselbe Probe als Debye-Scherrer-Diagramm.

Das Folienmaterial selbst zeigt keine Röntgenreflexe, abgesehen von einer Erhöhung des Untergrundes im Bereich kleiner ϑ-Werte.

Um die Dichtheit eines auf diese Weise hergestellten Präparates zu prüfen, wurde die Messung nach einer Woche offenen Liegenlassens wiederholt. Das erhaltene Spektrum war identisch mit dem bereits aufgenommenen.

2.7 Analytisch chemische Methoden

Zur Ermittlung der Substanzzusammensetzung wurden außer der Methode der Gesamtwasserbestimmung weiterhin analytisch chemische Methoden herangezogen.

Es ging dabei darum, den Gehalt fünfwertigen Arsens bzw. Antimons neben gegebenenfalls dreiwertigen in den Präparaten quantitativ zu bestimmen.

Für diesen Zweck gibt es praktisch nur ein Verfahren mit ausreichender Genauigkeit, das grundsätzlich für beide, sowohl Arsen-V- als auch Antimon-V-Verbindungen, verwendet werden kann. Es beruht auf der Oxydation des Jodids und anschließender Titration des freigesetzten Jods mit eingestellter Thiosulfatlösung (23).

Während sich fünfwertiges Arsen unter Einhaltung sehr genauer Bedingungen in einem Arbeitsgang bestimmen läßt, ist das bei fünfwertigem Antimon nur mit Hilfe einer Trennung des abgeschiedenen Jods durch Destillation in einer aufwendigen Apparatur zu erreichen.

Es folgt eine kurze Beschreibung beider Verfahren unter Berücksichtigung der Besonderheiten, die sich aus der Analyse der bearbeiteten Verbindungen ergeben haben.

Arsenbestimmung:

Bei der Einwaage der Analysensubstanz muß der Feuchtigkeitsempfindlichkeit Rechnung getragen werden. Dies geschah so, daß ein vorher gewogenes, verschließbares Wägeglas in der Trockenbox mit ca. 500 mg Substanz gefüllt in einem kleinen Exsikkator (80%ige Schwefelsäure als Trockenmittel, deren Wasserdampfpartialdruck den geringsten Einfluß auf die Zusammensetzung der Verbindungen hat) als Transportbehälter zur Wägung gebracht wurde. Zur

Lösung wurde stets ausgekochtes, doppelt destilliertes Wasser verwendet. 2 x je 20 ml der auf 100 ml aufgefüllten Analysenlösung wurden in Titrierkolben (200 ml) mit eingeschliffenem Stopfen auf ein Volumen von 180 ml mit ausgekochtem doppelt destillierten Wasser und konzentrierter Salzsäure p.a. gebracht, so daß die Lösung 5 n an Salzsäure betrug.

Der Gehalt an Salzsäure ist entscheidend, wie sich durch Eichmessung ergeben hat. Ist der Säuregehalt größer, so steigt der Verbrauch an Titrierlösung infolge Zersetzung des Thiosulfats bei der Titration. Ist er geringer, so verläuft die Reduktion des fünfwertigen Arsens nicht quantitativ.

Nach Zugabe von 1 g Natriumbikarbonat p. a. (portionenweise) und 1 g Kaliumjodid p.a. befanden sich die Kolben gut verschlossen 30 min im Dunkeln, bevor sie mit n / 10 Thiosulfatlösung unter heftigem Rühren gegen Stärkelösung titriert wurden. Gleichzeitig mit den beiden Parallelproben wurde in einer genauso vorbereiteten, arsenfreien Lösung der Blindwert bestimmt.

Antimonbestimmung:

Die abgewogene Substanzmenge (ca. 2oo mg) wird zusammen mit dem Wägeschiffchen in einen Dreihalskolben von 250 ml Volumen gegeben, in dem sich Kaliumjodidlösung befindet (100 ml 5 %). Durch die Lösung perlt ein mäßiger Stickstoffstrom. Danach wird durch den Haupthals aus einem Tropftrichter die abgemessene Menge Salzsäure p.a. (Reaktionslösung 5 n HCl) zugeführt und das gebildete Jod durch langsames Aufheizen bis zum Sieden (15 min) in einen abgedunkelten und gekühlten Meßkolben (100 ml) überdestilliert, der eine 1%ige Kaliumjodidlösung (ausgekochtes bidestilliertes Wasser) enthält. Der Auslaß des Meßkolbens trägt ein Rohr gefüllt mit Kaliumjodidlösung getränkter Glaswatte, wodurch Eindringen von Sauerstoff vermieden wird.

Die Bestimmung der abgemessenen Jodlösung wird in der schon unter Arsen beschriebenen Weise vorgenommen.

3. UNTERSUCHUNGEN AN ARSEN-V-AQUOXYDEN

3.1 Darstellung der Präparate

3.11 Oxydation von Arsentrioxyd mit Salpetersäure

Arsensäuren durch Oxydation von Arsentrioxyd mit Salpetersäure darzustellen (24), führte abgesehen von unvollständiger Oxydation stets zu einem Produkt, das Stickstoff in wechselnderMenge enthielt. Auch durch starkes Einengen der sirupösen Flüssigkeit bis kurz vor den Erstarrungspunkt, ließ sich der Stickstoffgehalt nicht völlig beseitigen (qualitativer Nachweis mit Diphenylamin).

Aus diesem Anlaß wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das den Vorteil bietet, ein völlig fremdionenfreies Oxydationsprodukt zu liefern.

3.12 Oxydation von Arsentrioxyd mit Wasserstoffperoxyd

Wasserstoffperoxyd wirkt in saurer Lösung als starkes Oxydationsmittel (E° = 1.78 V). Es muß daher möglich sein, Arsentrioxyd oder Arsenitionen in saurer Lösung zu Arsenationen (E° = 0.56 V) zu oxydieren. Von Vorteil ist weiterhin, daß sich ein Überschuß an Wasserstoffperoxyd durch Erhitzen des Reaktionsproduktes, das ohnehin konzentriert werden muß, leicht vollständig beseitigen läßt.

Diese Überlegungen führten zu folgenden Verfahren:
Es werden 15 g Arsentrioxyd p.a. Merck (doppelt sublimiert) mit 100 ml bidestilliertem Wasser in einem Erlenmeyerkolben (250 ml) mit Schliff vermengt und mit 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd (Perhydrol Merck) versetzt. Ein Rückflußkühler mit schwachem Wasserstrom wird aufgesetzt und unter Rühren mit einem heizbaren Magnetrührer ca. 2 h auf 60 - 80° C erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit ist ein großer Teil des Oxyds in Lösung gegangen. Man läß den Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abkühlen und gibt anschließend erneut 5 ml Wasserstoffperoxydlösung hinzu. Unter Rühren und Heizen auf 100° C hält man die

Reaktion weitere 10 h in Gang, worauf eine klare Lösung vorliegt. Nach nochmaligem Abkühlen und Versetzen mit weiteren 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd wird wieder über 5 h unter Sieden erhitzt.

Die portionenweise Zugabe von Wasserstoffperoxyd ist für eine quantitative Oxydation des Arsentrioxyds erforderlich. Bei Zugabe größerer Mengen auf einmal läuft in der schwach sauren Lösung schon ohne Wärme spontan eine katalytische Zersetzung zu Wasser und Sauerstoff ab, ohne Arsentrioxyd zu oxydieren.

Nach Ablauf der dreistufigen Oxydation unter Siedetemperatur sind nur noch Spuren des unzersetzten Oxydationsmittels vorhanden. Der Kühler wird entfernt, an seine Stelle tritt ein umgekehrter Trichter, durch dessen Auslauf ein Thermometer in die nun einzuengende Lösung hineinragt. Die Temperatur steigt allmählich über 100° C, wobei die Lösung klar und farblos eine immer sirupösere Konsistenz annimmt. Sobald die Temperatur auf 130° C gestiegen ist, bricht man die Entwässerung ab. Analytisch handelt es sich bei diesem Produkt jetzt um eine Verbindung der Zusammensetzung As_2O_5 ca. 5 H_2O. Bei weiterem Wasserentzug tritt augenblicklich Kristallisation des gesamten, klaren Sirups ein.

Die qualitative Analyse des dickflüssigen Präparates zeigt die vollständige Abwesenheit von dreiwertigem Arsen und Wasserstoffperoxyd.

3.13 Kationenaustausch von Arsenaten

Wässrige Arsensäuren durch Kationenaustausch von Arsenaten über Ionenaustauscher herzustellen, hat gegenüber dem oben beschriebenen Verfahren den Vorteil, daß das Arsen bereits vollständig in der fünfwertigen Oxydationsstufe vorliegt. Ebenfalls ist die Lösung fremdionenfrei. Für diesen Zweck hat sich der stark saure Kationenaustauscher Amberlite 124 IR (20 - 50 mesh) als recht brauchbar erwiesen.

Nach Aktivieren des Austauschers mit 10%iger Salzsäure p.a. wäscht man mit destilliertem Wasser bei einer Spülgeschwindigkeit von ca. 50 Tr / min neutral und chloridfrei. Auf den so präparierten Austauscher gibt man eine 0.1 n Lösung von Dinatriumhydrogenarsenatheptahydrat mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von nicht größer als 25 m / h. Bei einer maximalen Austauschkapazität von 1.9 mäq / ml kann demnach über eine Säule gefüllt mit ca. 100 ml 1 l Arsenatlösung ausgetauscht werden.

Das Eluat, das umgerechnet 5,5 g Arsen-V-Oxyd enthält, wird im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum und einer Wasserbadtemperatur zwischen 45 - 50° C bis zur sirupösen Konsistenz, einem Wassergehalt von etwa 5 mol H_2O / As_2O_5 entsprechend, eingeengt.

3.14 Darstellung von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd

Versucht man, die Entwässerung von Arsensäuren unter Normaldruck und erhöhter Temperatur vorzunehmen, so verläuft sie nicht vollständig. Führt man jedoch die Entwässerung im Vakuum aus, so gelingt es, bei gar nicht allzu hohen Temperaturen wasserfreies Arsen-V-Oxyd darzustellen.

Zunächst wird unter Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} Torr) und wenig erhöhter Temperatur (40 - 50° C) der größte Teil des anhaftenden Wassers in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren. Dabei setzt nach längerer Zeit spontan eine vollständige Kristallisation der sirupösen Lösung ein. Hierauf kann langsam mit der Aufheizung begonnen werden. Die Temperatur wird im Verlauf von ca. 2 h auf 240° C gesteigert und anschließend ca. 5 h auf dieser Höhe gehalten. Sodann wird die Entwässerung unterbrochen und die nur noch wenig Wasser enthaltenden Substanzbrocken in der Trockenbox unter Stickstoff pulverisiert. Danach wird die Substanz nochmals im Vakuum und bei 240° C Heiztemperatur ca. 12 h lang entwässert.

Das so erhaltene Präparat erwies sich sowohl analytisch durch Arsen-V- und Wasserbestimmung als auch IR-spektroskopisch als wasserfreies Oxyd.

3.15 Darstellung definierter Hydrat- und Deuteratstufen des Arsen-V-Oxyds

Zur Darstellung von Präparaten mit vorgegebenen Arsen-V-Oxyd-Wasser-Verhältnissen eignet sich nur ein schmaler Bereich zwischen $As_2O_5 / 2H_2O$ bis $As_2O_5 / 4 H_2O$. Ist das Verhältnis größer als 1/2, so findet kein vollständiger Umsatz statt. Wie sich durch Analysen zeigte, ist das Produkt uneinheitlich. Im anderen Grenzfall mit einem kleineren Verhältnis als 1/4 tritt Lösung des eingesetzten Arsenoxyds ein. Versuche, eine feste Phase zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

$As_2O_5 / 2 H_2O$:
Die Darstellung erfolgte in der Weise, daß ca. 30 g im Vakuum entwässerten Arsen-V-Oxyds in einem Bombenrohr auf 0.1 mg genau eingewogen wurde. In einem kleinen Wägeschiffchen wurde die 2 mol Wasser entsprechende Menge ebenfalls abgewogen und zusammen mit dem Schiffchen in das Bombenrohr gegeben. Nach Abschmelzen, wobei sorgsam darauf geachtet wurde, daß kein Kondenswasser in das Reaktionsgefäß eintreten konnte, kam die Bombe mit einem Stahlschutzmantel versehen zur Aufheizung in einen Simon-Müller-Ofen, dessen Temperatur zunächst auf ca. 100° C einreguliert war. Nach kurzer Heizdauer hatte sich ein einheitlicher Kristallbrei gebildet, der nach Umschütteln augenblicklich erstarrte. Die Probe wurde in der Bombe noch einige Stunden lang bei etwas erhöhter Temperatur (ca. 150° C) getempert. Anschließende Analysen auf fünfwertiges Arsen und Wassergehalt bestätigte innerhalb eines Fehlers von ca. 1 % das vorgegebene Arsen-Oxyd-Wasserverhältnis von 1 : 2.

Die Präparation mit schwerem Wasser verlief völlig analog. Es trat die gleiche Verflüssigung zum Kristallbrei mit anschließendem Erstarren während des Heizens auf.

$As_2O_5 / 4 H_2O$:
Die Darstellung dieser Hydratstufe erfolgte ebenso wie oben beschrieben mit der Ausnahme, daß während der Heizung völlige Lösung des Arsenoxyds eintrat. Nach Abkühlen des Präparates schied sich jedoch keine feste Phase ab, selbst

dann nicht, wenn die Probe mehrere Tage bei - 30° C gehalten wurde. Es entstand eine dickflüssige Substanz, die bei tieferer Kühlung in einen glasartigen, festen Zustand überging. Erfolgreich waren jedoch Versuche, die Lösungen bei Zimmertemperatur mit kristalliner Phosphorsäure der Zusammensetzung $H_3PO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ zu impfen. Unter geringer Kühlung war im Verlauf kurzer Zeit eine feste, trockene, feinkristalline Masse entstanden. Durch sukzessive Verwendung dieser Impfkristalle für folgende, auf obige Weise erhaltene Lösungen konnten vollkommen phosphorfreie Arsenpräparate der vorgegebenen Zusammensetzung erhalten werden.

Die Herstellung der kristallinen Stufe $As_2O_5 / 4\ D_2O$ bereitete große Schwierigkeiten. Erst nach langandauernder Kühlung bei - 30° C über etwa 14 Tage und impfen mit $As_2O_5 / 4\ H_2O$-Kristallen schieden sich aus der sirupösen Lösung geringe Mengen polykristalliner Substanz ab.

Ansätze mit As_2O_5-Wasser-Verhältnissen, die zwischen 1/2 und 1/4 liegen, führten stets zu Präparaten der Art von $As_2O_5 / 2\ H_2O$ mit einem Überschuß an Wasser, das zum Teil beim Abkühlen an der Gefäßwandung kondensierte. Das Reaktionsprodukt war eine dickflüssige Emulsion. Allein die Röntgenspektren zeigten Identität mit der Hydratstufe $As_2O_5 / 2\ H_2O$.

Alle auf diese Weise erhaltenen Präparate sind stark hygroskopisch und daher nur in der Trockenbox unter Stickstoff zu handhaben.

3.16 Hydrothermale Versuche

Alle nach 3.15 hergestellten Substanzen wie auch wasserfreies Arsen-V-Oxyd haben sehr ausgeprägte hygroskopische Eigenschaften, was mit Einschränkung auf die geringe Beständigkeit der As-O-As-Bindung gegenüber hydrolytischer Spaltung zurückgeführt werden kann.

Es sollte mit Hilfe der hydrothermalen Technik versucht werden, stabilere Substanzen zu erhalten. So wurden wasserhaltiges und wasserfreies Arsen-V-Oxyd hydrothermalen Bedingungen einmal bei weniger hohen Drucken, zum anderen bei solchen von 5000 atm für mehrere Tage behandelt. Die erhaltenen

Präparate zeigten neben der gebliebenen Feuchtigkeitsempfindlichkeit mit den Ausgangssubstanzen identische Röntgendiagramme.

3.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Arsen-V-Aquoxyden

3.21 IR-Spektren

3.211 Wasserfreies Arsen-V-Oxyd

Das IR-Spektrum von Arsen-V-Oxyd, Abb. 3, zeigt im Bereich von 4000 - 1400 cm^{-1} keine Banden, die auf ein Vorhandensein weder von OH-Gruppen noch von freiem Wasser Rückschlüsse zulassen. Die ν-OH bzw. ν-HOH Absorptionsbanden im Bereich von 3400 cm^{-1} sowie auch die AsOH- um 1200 cm^{-1} und die HOH-Deformationsschwingungsbanden bei 1630 cm^{-1} fehlen völlig. Lediglich Arsensauerstoffgitterschwingungen verursachen starke, breite Banden um 910 und 800 cm^{-1}.

So wird durch die IR-Spektren und wie noch später berichtet werden wird auch mit Hilfe anderer Methoden erwiesen, daß es sich bei dem Oxyd des fünfwertigen Arsens um ein reines Oxyd handelt im Gegensatz zu Angaben bei SIMON und THALER (11), die die Bildung von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd im Vakuum erst oberhalb von 450° C für möglich halten.

3.212 Arsen-V-Aquoxyde

Die IR-Spektren einzelner Hydratstufen von Arsen-V-Aquoxyden unterscheiden sich in der Lage der charakteristischen Absorptionsbanden nicht voneinander. Lediglich die Wasserbanden bei 3600 und 1635 cm^{-1} treten mit höheren Wassergehalten derart stark hervor, daß sie vor allem im kürzer welligen Infrarotbereich die OH-Valenzschwingungen der Arsen-V-Aquoxyde völlig überdecken.

Als Vertreter der Hydratstufen soll daher das IR-Spektrum von $As_2O_5 / 4\,H_2O$ hergestellt und analysiert nach 3.15 und 3.25 beschrieben werden, Abb. 4. Es treten zwei OH-Valenzschwingungen von AsOH um 3400 und 2900 cm^{-1} auf, die im deuterierten Präparat gesetzmäßig nach kleineren Wellenzahlen um den Faktor 1.34 bzw. 1.35 verschoben bei 2540 und 2140 cm^{-1} erscheinen. Ebenso liegt eine Bande bei 3560 cm^{-1}, in der Deuteriumverbindung bei 2680 cm^{-1}

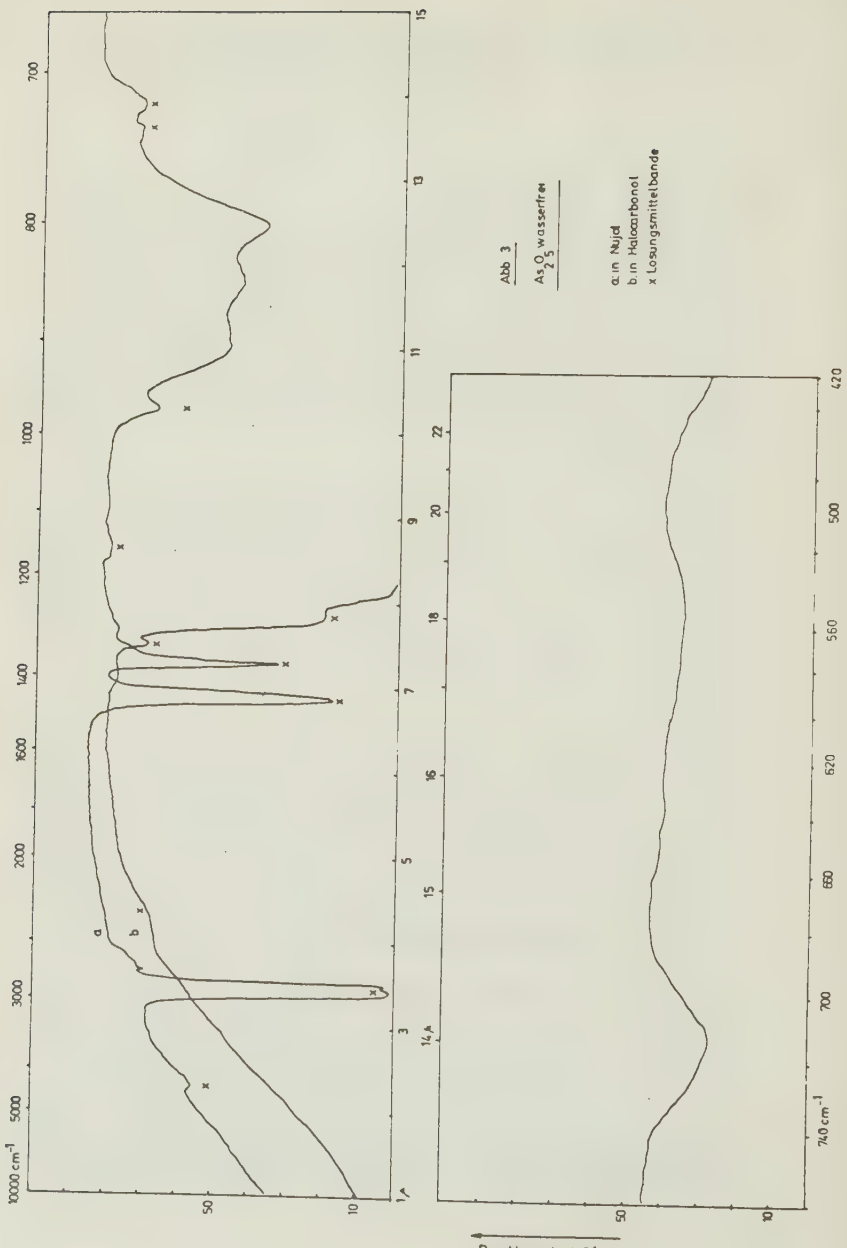


Abb 3

As_2O_3 wasserfrei

a: in Nujol
b: in Halocarbonol
x Lösungsmittelbande

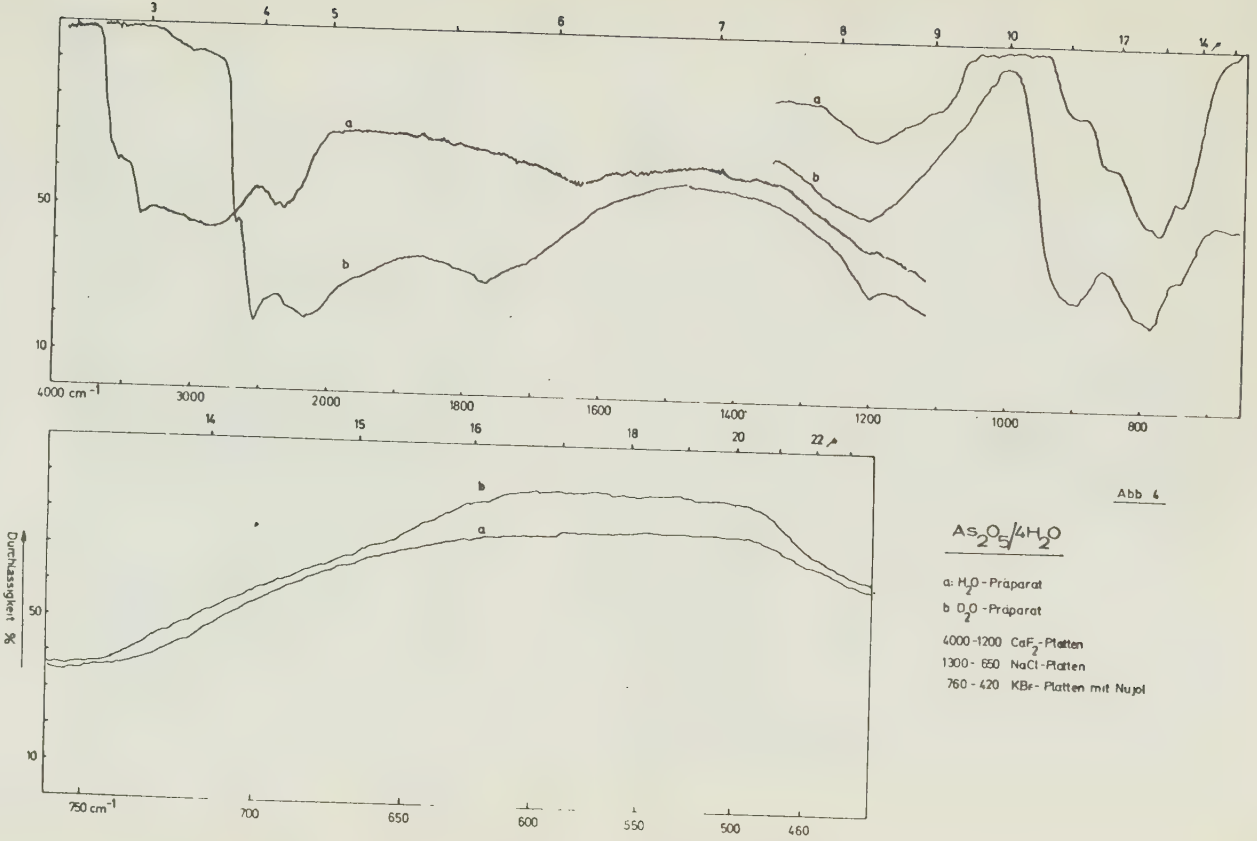


Abb 4

$As_2O_5/4H_2O$

a: H_2O - Präparat

b D_2O - Präparat

4000-1200 CaF_2 - Platten

1300 - 650 NaCl - Platten

760 - 420 KBr - Platten mit Nujol

(F = 1.33), die auf Grund ihrer hohen Frequenzlage einem Rest freien Wassers zuzuordnen ist. Desgleichen ist die zugehörige HOH-Deformationsschwingungsbande bei 1635 cm^{-1} (1200 cm^{-1} δ -DOD, F = 1.36) vorhanden. Weiterhin befindet sich eine Bande im Bereich von 2400 cm^{-1}, die auf Grund ihrer Verschiebung im deuterierten Präparat (F = 1.36) ebenso als OH-Schwingung angesehen werden muß. Diese Bande liegt bei einer Wellenzahl, die etwas kleiner als das Doppelte der AsOH-Deformationsschwingung ist und daher als 2 δ-AsOH gedeutet wird. Die Grundschwingung von δ-AsOH erscheint bei 1200 cm^{-1}, deuteriert bei 905 cm^{-1} bereits im Gebiet der AsO-Gitterschwingungen und koinzidiert mit einer solchen, die dadurch in ihrer Intensität sehr stark heraufgesetzt wird.

Weitere AsO-Gitterschwingungen liegen im Gebiet von 740 bis 900 cm^{-1}, die auch in den deuterierten Präparaten bei denselben Wellenzahlen zu finden sind. Im längerwelligen KBr-Bereich treten keine weiteren Schwingungsbanden auf. Infolge fehlender Angaben in der Literatur bezüglich Lage und Zuordnung der IR-Banden von Arsen-V-Aquoxyden konnten Vergleiche nicht vorgenommen werden.

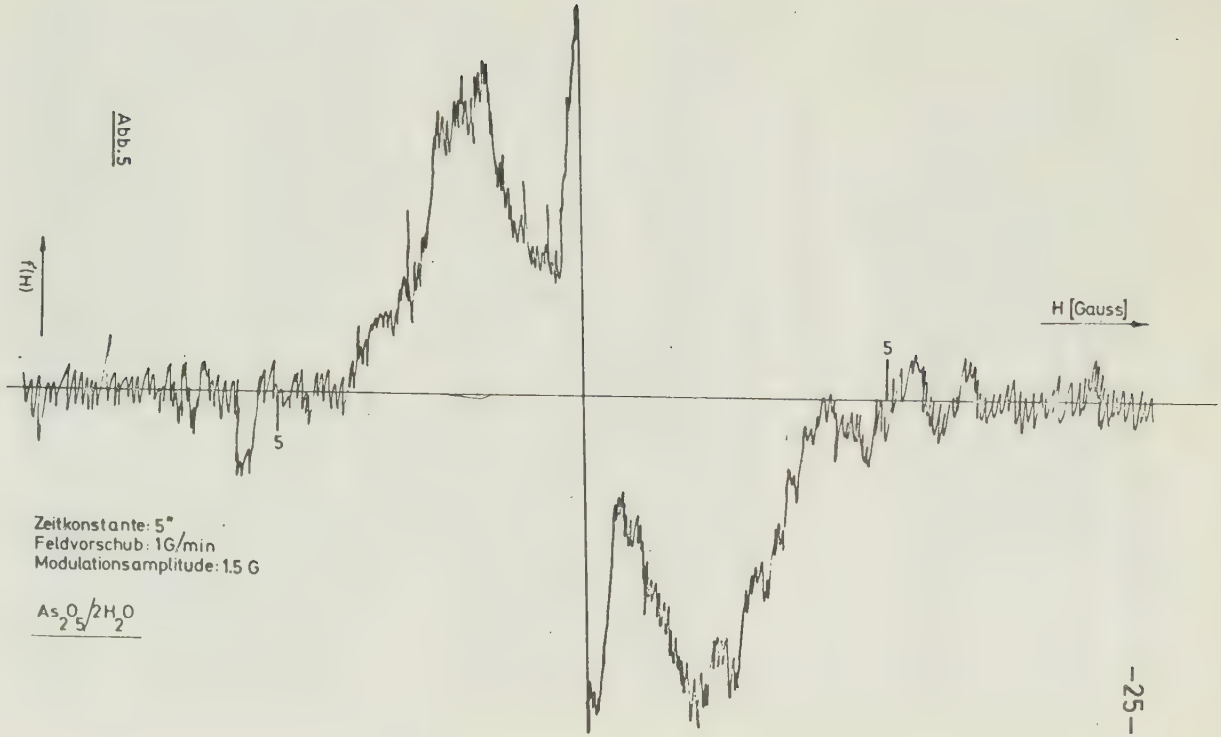
3.22 Protonenresonanz

Das ^1H-kernmagnetische Resonanzspektrum von Arsen-V-Oxyd zeigt kein von der zugehörigen Leeraufnahme unterschiedliches Signal. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen der Infrarotspektren sowie der chemischen Analysen, worauf ebenfalls die Gegenwart sowohl von OH-Gruppen als auch von beweglichem Wasser ausgeschlossen werden kann.

Im KMR-Spektrum der Hydratstufe As_2O_5 / 2 H_2O, Abb. 5, tritt neben einer breiten Kurve, welche als typisch für die Anwesenheit von OH-Gruppen gilt, ein schmales Signal auf, das auf die Gegenwart von beweglichem Wasser hinweist.

Ein ähnliches Bild zeigt das Spektrum der wasserreicheren Hydratstufe As_2O_5 / 4 H_2O, in dem verständlicherweise die schmale Bande des beweglichen Wassers

Abb.5



Zeitkonstante: 5"
Feldvorschub: 1G/min
Modulationsamplitude: 1.5 G

$As_2O_5/2H_2O$

noch stärker auf Kosten der breiten hervortritt.

Substanzen mit größeren Mengen an Mutterlauge waren nicht meßbar, da die sehr intensiv gewordene Wasserbande das gesamte Spektrum überdeckt und Aussagen über Gegenwart von OH-Gruppen unmöglich macht.

Es muß allerdings gesagt werden, daß die Aussage dieser Methode über die Art der Wasserbindung in den beschriebenen Substanzen gering ist, da der Einfluß der Luftfeuchtigkeit nicht völlig auszuschließen war.

3.23 Ergebnisse mit der Differentialthermoanalyse

3.231 Verwendung der Standardeinrichtung

Als Ausgangssubstanz für die Abbaureaktionen mit der Differentialthermoanalyse wurde ein Präparat der Zusammensetzung $As_2O_5 / 4\ H_2O$ verwendet. Die Darstellung ist unter 3.15 beschrieben.

Das erhaltene Differentialthermogramm zeigt im niederen Temperaturbereich zwei ausgeprägte, endotherme Peaks bei 210 und 260° C, in ihrer Lage schwankend je nach Aufheizgeschwindigkeit. Bei weiterer Temperatursteigerung tritt gut reproduzierbar ein starkes, endothermes Maximum bei 640° C. auf.

Die Zusammensetzung der Substanzen vor und nach Durchlauf der Extrempunkte wurde analytisch bestimmt. Bis 230° C entspricht ihr die Hydratstufe ca. $As_2O_5 / 2\ H_2O$. Oberhalb dieser Temperatur liegt nahezu wasserfreies Arsen-V-Oxyd vor, während bei 640° C das wasserfreie Oxyd zu einem großen Teil aus dreiwertigem Arsen besteht.

Andere Extrempunkte, wie sie in den Arbeiten von Blazek, et al. (14) angegeben werden, konnten nicht gefunden werden. Aus dem Thermogramm obiger Autoren läßt sich ebenfalls auf eine schlechte Reproduzierbarkeit der Abbaureaktionen schließen. Wahl der Aufheizgeschwindigkeit und Bettung der Proben haben anscheinend großen Einfluß auf den Verlauf der Entwässerung.

In der vorliegenden Arbeit zeigte sich, daß ein schnelleres Aufheizprogramm das Auftreten der beiden ersten Extrempunkte nach höheren Temperaturen verschob. Infolge der verschieden schnellen Aufheizung ist eine unterschiedliche Reaktion der Substanzen während des Abbaues mit dem Wassergehalt der Luft möglich, was bei der starken Hygroskopizität dieser Verbindungen von Einfluß sein muß. Das ist der Grund, weshalb diese Abbaureaktionen in einer extra zu diesem Zweck gebauten Apparatur unter Feuchtigkeitsausschluß wiederholt wurden.

3.232 Verwendung eines abgeschlossenen Systems

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 6 wiedergegeben. Das linke Gefäß umschließt über einen Schliff den Meßkopf, an dem ein Kupferzylinder mit drei Bohrungen hängt. Zwei davon seitlich sind für die Substanztiegel aus Platin und die mittlere für das Thermometer bestimmt. Dieses Gefäß wird über Hahn und Schliff mit dem Fallenteil zur Kondensation des abgegebenen Wassers verbunden. Am Fallenkopf befindet sich ein mit einem Hahn versehener Abpumpstutzen.

Mit Hilfe dieser Einrichtung konnten reproduzierbare Bedingungen für den Differentialthermoabbau geschaffen werden. Nach dem Evakuieren auf ca. 10^{-2} Torr und Kühlung der Falle mit Kohlensäure-Aceton erfolgte der Abbau in derselben Weise wie unter 3.231 beschrieben.

Es zeigte sich, daß nun verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten auf die Lage der Extrempunkte keinen Einfluß hatten. Die Form des DTA-Diagramms ist die gleiche, es treten keine zusätzlichen Extrempunkte auf, jedoch erscheinen jetzt die beiden endothermen Peaks reproduzierbar bei 210 und 240° C. Das Maximum im erhöhten Temperaturbereich tritt ebenso reproduzierbar bei 640° C auf, Abb. 7.

Demnach läßt sich der Differentialthermoabbau folgendermaßen deuten. Ausgehend von der Zusammensetzung As_2O_5 / 4 H_2O verläuft die Entwässerung

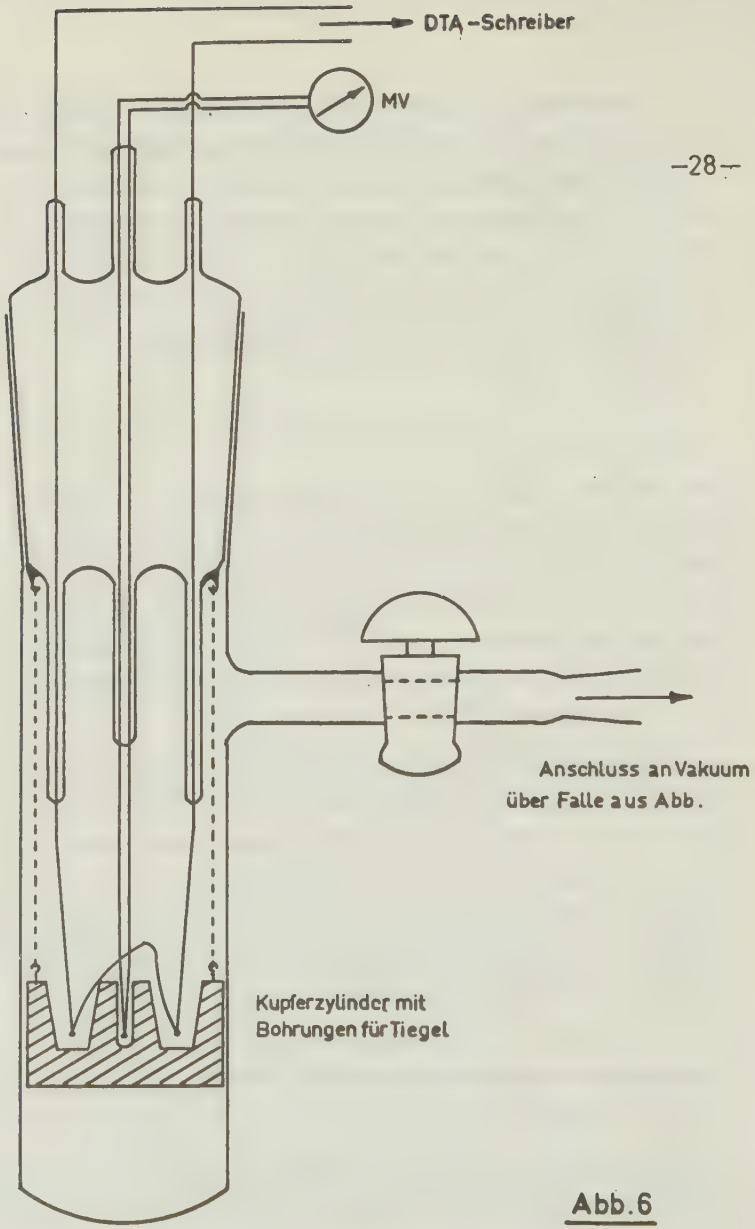
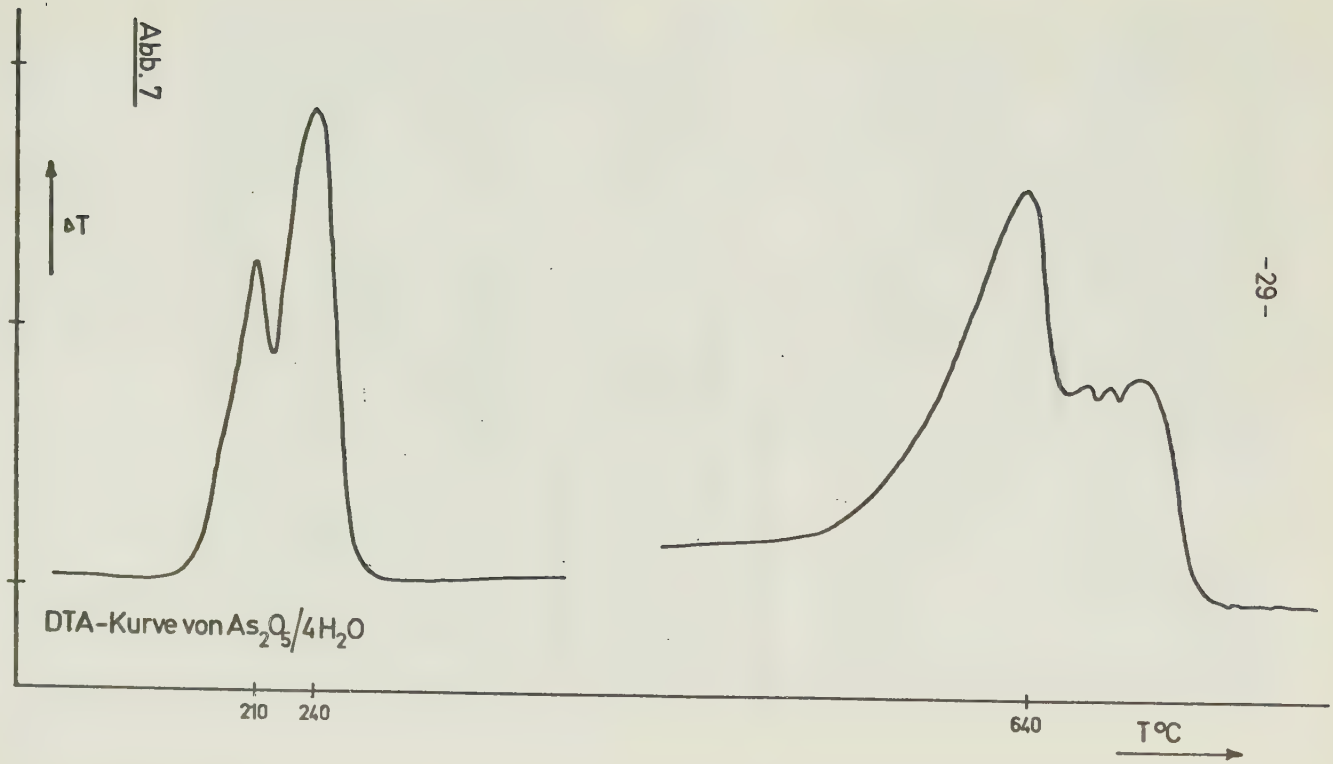

DTA-Schreiber
MV
Anschluss an Vakuum
über Falle aus Abb.
Kupferzylinder mit
Bohrungen für Tiegel

Abb.6

Abb. 7



DTA-Kurve von $As_2O_5/4H_2O$

kontinuierlich, bis beim ersten endothermen Extrempunkt mit der Substanzzusammensetzung von annähernd $As_2O_5 / 2\,H_2O$ eine spontane Wasserabgabe erfolgt. Das gleich folgende endotherme Maximum ist wohl auf eine strukturelle Umwandlung zurückzuführen, denn oberhalb 240° C liegt nahezu wasserfreies Arsen-V-Oxyd vor. Im Kapitel über röntgenographische Vergleiche 3.24 wird gezeigt werden, daß $As_2O_5 / 2\,H_2O$ und As_2O_5 in ihren Strichdiagrammen völlig verschieden sind. In dem großen Temperaturintervall von 240 - 640° C ist der Kurvenverlauf linear, während das restliche Wasser kontinuierlich abgegeben wird. Im Anschluß an das endotherme Maximum bei 640° C wird der Kurvenverlauf sehr unstetig, erklärlich durch die eingesetzte Sauerstoffabgabe unter Zusammenbruch des As_2O_5-Gitters. Hier ergeben Analysen auf fünfwertiges Arsen einen stark schwankenden As_2O_5-Gehalt von teilweise weniger als 50 %.

3.24 Röntgenographische Vergleiche

Die in Abb. 11 wiedergegebenen Röntgenspektren der Arsen-V-Aquoxyde und des wasserfreien Oxyds wurden lediglich zu Identitätsvergleichen von auf verschiedene Weise dargestellten Präparaten herangezogen, was im Falle der Gleichheit als Argument für die Einphasigkeit der betreffenden Verbindung im angegebenen Diagramm gewertet werden mag.

Ein näherer Vergleich soll lediglich mit einer von THILO et al.(7) röntgenographisch untersuchten Verbindung der Zusammensetzung $As_2O_5 \cdot 1.6\,H_2O$ vorgenommen werden. Aus den angegebenen Dimensionen der Elementarzelle wurden für das trikline System die ϑ-Werte aller möglichen Flächen (hkl = 10 10 10) berechnet. Die aus dem angeführten Diagramm für $As_2O_5 / 2\,H_2O$ errechneten $\sin\vartheta$-Werte wurden mit den möglichen $\sin\vartheta$-Werten von $As_2O_5 \cdot 1.6\,H_2O$ verglichen. Dabei zeigte sich, daß trotz der Koinzidenz (Abweichung der verglichenen Werte max. $\pm$ 1%) von ca. 2/3 der angegebenen Linien, was bei der sehr großen Anzahl der möglichen Flächen im

triklinen System gar nicht so viel ist, eine Identität der beiden Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Der Grund hierfür ist, daß die ϑ-Werte von vier sehr intensiven Linien (9.1 13.0 17.3 und 24.2), wovon die zuerst angegebene bei 9.1 die intensivste Linie des gesamten Spektrums darstellt, unter den berechneten ϑ-Werten der THILO-schen Verbindung überhaupt nicht vorhanden sind.

Röntgenographische Daten

As_2O_5 / 2 H_2O			As_2O_5 / 4 H_2O			As_2O_5 wasserfrei		
Nr.	2 ϑ	Int./20	Nr.	2 ϑ	Int./20	Nr.	2 ϑ	Int./20
1	12.5	3	1	12.5	1	1	14.5	20
2	16.0	15	2	16.0	3	2	18.1	1
3	18.2	20	3	18.2	6	3	20.4	3
4	22.3	1	4	19.5	9	4	20.7	2.5
5	25.0	3	5	24.9	20	5	21.4	2
6	26.0	8	6	25.0	18	6	22.2	2
7	27.7	4	7	26.0	3	7	22.6	0.6
8	29.2	8	8	27.7	1.5	8	24.0	10
9	32.4	13	9	29.5	2	9	24.8	0.6
10	33.1	2	10	32.4	1	10	26.0	0.6
11	34.2	2	11	32.8	1	11	28.1	6
12	34.5	7	12	33.2	1	12	28.4	6
13	37.0	8	13	34.2	1	13	29.4	5.5
14	38.3	2	14	34.6	1	14	30.2	13
15	40.0	2	15	39.7	2	15	31.0	1
16	41.3	3	16	39.8	1	16	33.8	0.6
17	48.3	6	17	40.1	1	17	35.3	1
18	49.6	3	18	41.4	1	18	35.6	1
19	51.0	4	19	48.4	1	19	36.6	3
20	53.8	13				20	37.1	2
21	56.8	9				21	37.6	4
22	66.0	2				22	37.9	3
23	67.7	3				23	41.6	4
24	78.7	2				24	43.9	0.5
						25	45.6	1
						26	47.5	3
						27	48.3	3
						28	49.4	3
						29	55.3	1
						30	59.3	0.6
						31	60.7	3
						32	64.9	1

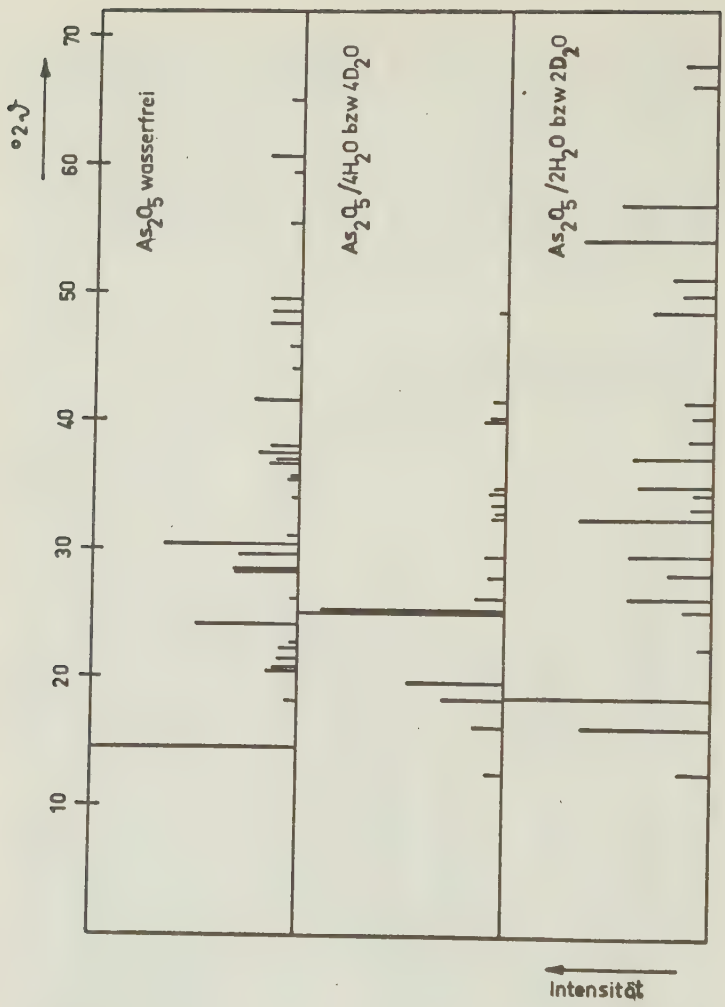

°2 ϑ
10
20
30
40
50
60
70
As_2O_5 wasserfrei
$As_2O_5/4H_2O$ bzw $4D_2O$
$As_2O_5/2H_2O$ bzw $2D_2O$
Intensität

Abb.11

3.25 Analytisch-chemische Ergebnisse

Um die Bruttozusammensetzung der untersuchten Substanzen zu ermitteln, wurde einerseits der Arsen-V-Gehalt nach 2.7 und andererseits das beim thermischen Abbau abgegebene Wasser nach 2.5 bestimmt.

Die Analyse des Arsen-V-Gehalts allein gibt auch bereits Aufschluß über die Bruttozusammensetzung der betreffenden Verbindung. Vergleicht man die so errechnete Wassermenge mit der aus dem thermischen Abbau erhaltenen, so liegt letztere um einiges höher. Das ist auch zu erwarten, denn es war nicht möglich, die stark hygroskopischen Substanzen unter Feuchtigkeitsausschluß in die Apparatur zum Abbau zu bringen. Hierbei nimmt die Substanz Feuchtigkeit aus der Luft auf, was die positive Abweichung erklärt. Mit einiger Übung ist es möglich, trotz dieser Abweichung die gefundenen Wasseranalysen als Kontrolle für die nach der Differenzmethode errechnete Wassermenge zu verwerten.

Im folgenden sind die gefundenen Analysenwerte der einzelnen Substanzen tabellarisch zusammengestellt.

Die Zahlenwerte für "As_2O_5 gef." sind die Mittelwerte aus zwei Parallelbestimmungen einschließlich Blindwertkorrektur.

Die Zahlenwerte in der Spalte "H_2O gef. aus Wasserbest." wurden auf die Substanzeinwaage für die Arsen-V-Bestimmung umgerechnet und sind als solche angegeben.

1. As_2O_5 wasserfrei

Substanz-einwaage (mg)	As_2O_5 gefunden (mg)	Abweichung (%)
1010.0	1013.0	+0.3
1033.4	1026.0	- 0.6
696.0	695.3	- 0.1
749.2	748.0	- 0.2
198.5	191.0	+0.3

2. As_2O_5 / 2 H_2O

Substanz-einwaage (mg)	As_2O_5 gefunden (mg)	As_2O_5 berechnet (mg)	H_2O berechnet aus As^V-Analyse (mg)	H_2O gefunden aus Wasserbest. (mg)	mol H_2O / As_2O_5 (As^V-Analyse)	mol H_2O / As_2O_5 Wasserbest. + As^V-Analyse
204.4	177.4	176.7	27.0	28.7	1.95	2.06
608.3	523.3	525.9	85.0	87.8	2.07	2.14
406.7	349.8	351.5	56.9	55.8	2.08	2.04
220.5	191.6	190.7	28.9	30.2	1.93	2.02

3. As_2O_5 / 4 H_2O

386.4	293.2	294.3	93.2	94.1	4.06	4.10
462.8	353.0	352.3	109.8	112.5	3.98	4.08
342.3	260.5	260.7	81.8	83.1	4.02	4.07
814.2	618.1	620.4	196.1	198.8	4.06	4.10

4. Bestimmung As_2O_5 / H_2O
bei DTA ≤ 1. Max. 210° C

Substanz-einwaage (mg)	As_2O_5 gefunden (mg)	H_2O berechnet aus As^V-Analyse (mg)	H_2O gefunden aus Wasserbest. (mg)	mol H_2O / As_2O_5 aus As^V-Analyse	mol H_2O / As_2O_5 aus Wasserbest. + As^V-Analyse
168.7	147.3	21.4	22.1	1.86	1.92
152.6	132.4	20.2	20.8	1.95	2.01
187.0	162.8	24.2	24.8	1.90	1.95
188.6	167.0	21.6	23.0	1.65	1.76

5. Bestimmung As_2O_5 / H_2O
bei DTA ≥ 2. Max. 250° C

201.8	195.0	6.0	7.1	0.45	0.47
175.6	169.5	6.1	6.6	0.46	0.50
162.2	153.8	8.9	7.8	0.74	0.65
198.7	187.3	11.4	12.0	0.78	0.82

6. As^V-Bestimmung
bei DTA ≥ 3. Max. 650° C

Substanz-einwaage (mg)	As^V gefunden bezogen auf As_2O_5 (mg)	As_2O_5 der Substanz (%)
212.2	138.4	65.2
184.5	88.2	47.8
176.2	60.1	34.1
178.8	110.7	61.8

7. As_2O_5 / H_2O sirupöses Konzentrat von Arsensäuren bei 130° C (flüssig)

Substanz-einwaage (mg)	As_2O_5 gefunden (mg)	H_2O berechnet aus As^V-Analyse (mg)	H_2O gefunden aus Wasserbest. (mg)	mol H_2O / As_2O_5 aus As^V-Analyse	mol H_2O / As_2O_5 aus Wasserbest. + As^V-Analyse
1666.4	1195.2	471.2	475.6	5.03	5.08
876.3	621.3	255.0	247.2	5.24	5.08
532.1	375.8	156.3	157.8	5.31	5.36
781.0	568.2	212.8	215.2	4.80	4.84

8. Analysen zur Vollständigkeit der Oxydation As(3) ⟶ As(5)

Einwaage As in Form von As_2O_3 (g)	Arsen gefunden (g)	Abweichung (%)
8.2194	8.2037	- 0.2
8.5610	8.5665	+ 0.1
9.9899	9.9661	- 0.2

3.26 Untersuchungen über die isotherme Bewässerung von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd

Auf der Suche nach definierten Hydratstufen von Arsen-V-Aquoxyden wurden Bewässerungsisothermen von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd aufgenommen. Es stand in Frage, ob im Verlauf der Wasseraufnahme Unstetigkeiten auftreten.

Zu diesen Untersuchungen wurde die im folgenden beschriebene Apparatur verwendet. Das in Abb. 8 gezeigte Bewässerungsgefäß enthält im rechten Schenkel Schwefelsäure bekannten Wasserdampfdrucks, im linken Schenkel als abnehmbares Schliffkölbchen das zu bewässernde Arsen-V-Oxyd in einem kleinen Platintiegel. Dieses Bewässerungsgefäß wird über ein Kapillarzwischenstück mit der Ölpumpe auf ca. 10^{-2} Torr evakuiert. Die Zwischenschaltung der Kapillare ist unumgänglich, da sonst bei Anlegen des Vakuums durch auftretende Druckstöße die fein gepulverte Substanz verstäubt. Weiterhin sorgt diese Einrichtung dafür, daß Schwefelsäure mit größeren Wasserdampfdrucken als etwa 3 Torr nicht spontan entgast, was sonst zu einem starken Verspritzen unter Umständen sogar über das Arsen-Oxyd führen kann. Nach dem Evakuieren erfolgte die Bewässerung bei konstanter Temperatur (Wassertemperatur 25° C, Ultrathermostat Original Lauda N). Alle 8 h wurde die Bewässerung unterbrochen und die Wasseraufnahme durch Auswägen bestimmt. Um den Einfluß der Unterbrechungen auf die Bewässerung in tragbaren Grenzen zu halten, wurde die Belüftung der Bewässerungsgefäße unter trockenem Stickstoff vorgenommen. Die Zeitspanne, während der sich die Substanz außerhalb des Bewässerungsgefäßes befand, war sehr klein (ca. 1 min) gemessen an der Gesamtbewässerungsdauer, da Waage, Vakuumapparatur und Thermostat nebeneinander standen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden beiden Diagrammen, Abb. 9 und 10, zusammengestellt. Als besonders auffallend ist zu entnehmen, daß die Bewässerungsisothermen im Wasserdampfdruckbereich zwischen 0.5 und 4.5 Torr ein Maximum durchlaufen. Die Gleichgewichtszusammensetzung liegt

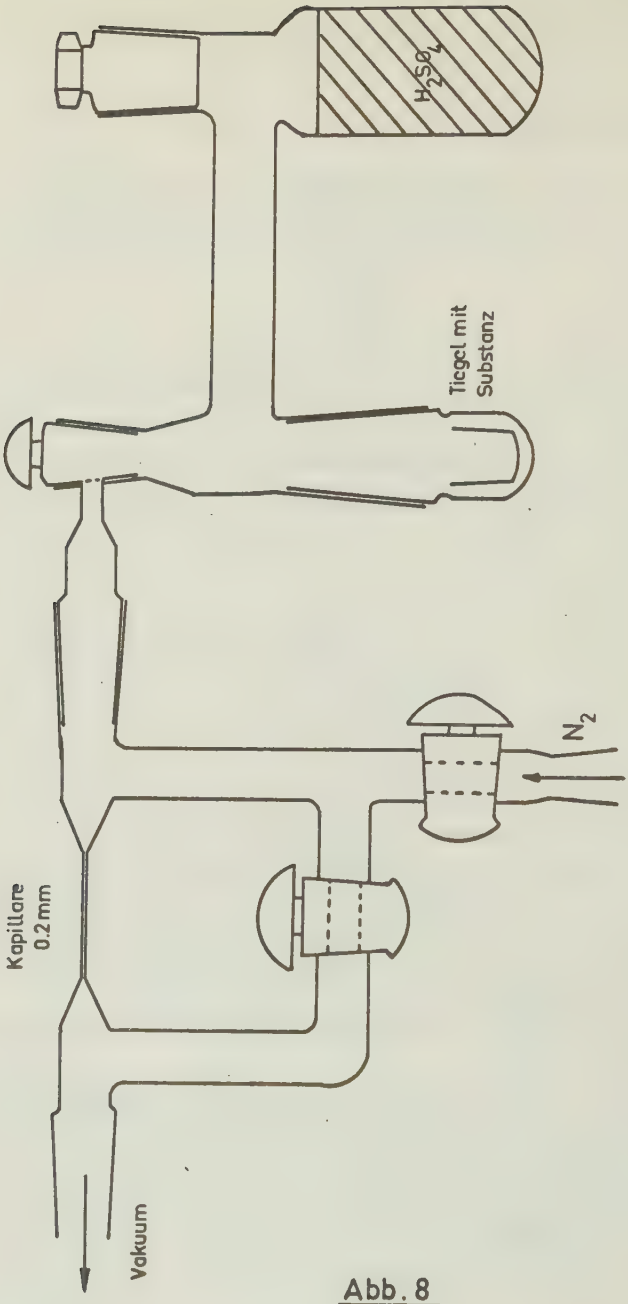


Abb. 8

je nach herrschendem Dampfdruck mehr oder weniger unter der dieses Extrempunktes. Bei sehr kleinen Dampfdrucken (< 0.6 Torr) wie bei größeren (> 4.5 Torr) treten die Maxima nicht auf. Mit Sicherheit ließ sich der Grund für diesen Effekt nicht finden. IR-Aufnahmen von Substanzen aus diesem Bereich zeigen, daß zunächst das aufgenommene Wasser als OH-Gruppen gebunden wird, denn bei 3400 cm^{-1} erscheint in der Intensität zunehmend mit der Bewässerungszeit eine schmale Bande, die als ν-OH-Schwingung gedeutet werden kann. Diese Bande ist bei Bewässerungsversuchen mit H_2SO_4 / D_2O als partielle Deuterierung gesetzmäßig um den Faktor 1.34 nach 2540 cm^{-1} verschoben. Ebenso wächst die Intensität der Bande bei 1200 cm^{-1}, die der AsOH-Deformationsschwingung zugeordnet wird, während die Banden des freien Wassers, vor allem die HOH-Deformationsschwingung bei 1630 cm^{-1}, nicht in Erscheinung treten.

Unterbricht man den Einfluß des konstanten Wasserdampfdrucks im Maximum der Wasseraufnahme und bringt die Probe in ein mit trockenem Stickstoff gefülltes Gefäß, so ist der weitere Verlauf identisch mit dem oben beobachteten, das heißt, die Substanz nähert sich unter Gewichtsabnahme allmählich derselben Gleichgewichtszusammensetzung. Aus diesem Grund haben röntgenographische Untersuchungen hier keinen Aussagewert.

Bei größeren Wasserdampfdrucken als etwa 5 Torr tritt als Gleichgewichtszusammensetzung ein vollkommen gelöstes Produkt auf. Bei noch höheren Dampfdrucken erfolgt die Lösung schon weit vor Erreichen der Endzusammensetzung. Dieser Lösevorgang tritt jedoch im zeitlichen Kurvenverlauf der Bewässerung nicht in Erscheinung. Die Substanzzusammensetzung, bei der Lösung eintritt, läßt sich nur als Intervall angeben. Mit Sicherheit liegt sie jedoch über der Zusammensetzung $As_2O_5 / 4\ H_2O$ und unter $As_2O_5 / 5\ H_2O$, so daß von hier aus in Frage steht, ob das von SIMON und THALER (11) beschriebene $As_2O_5 \cdot 7\ H_2O$ als feste Verbindung existiert.

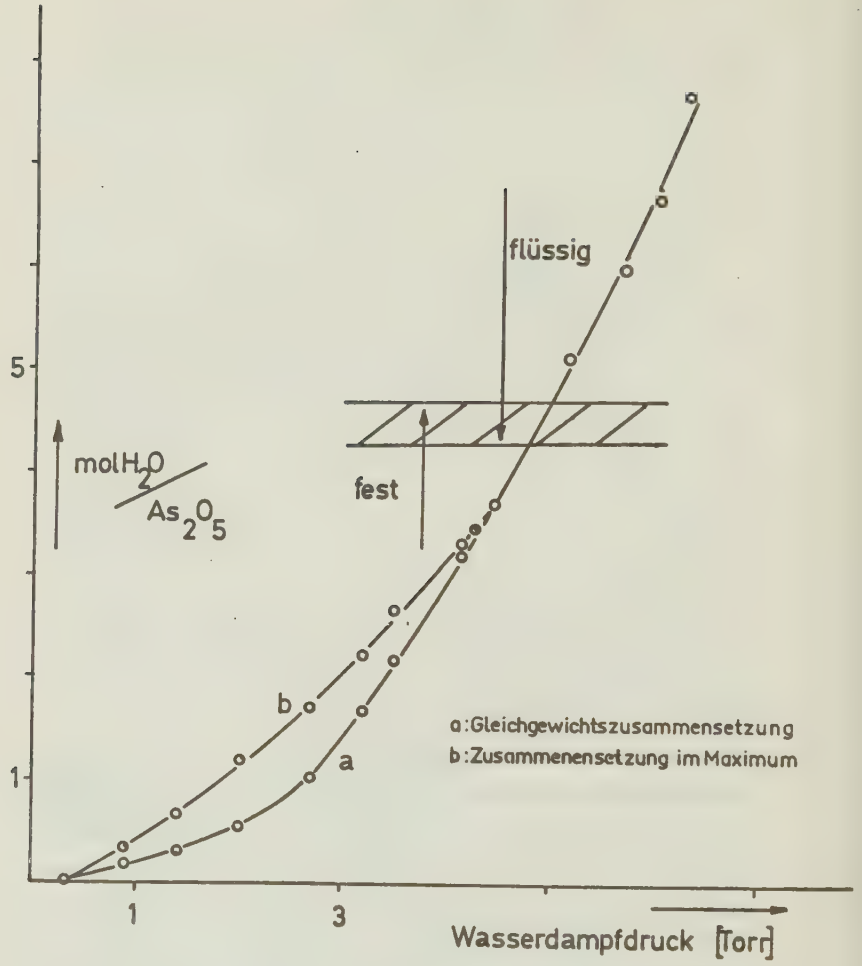


Abb.10

Isotherme Bewässerung von As_2O_5

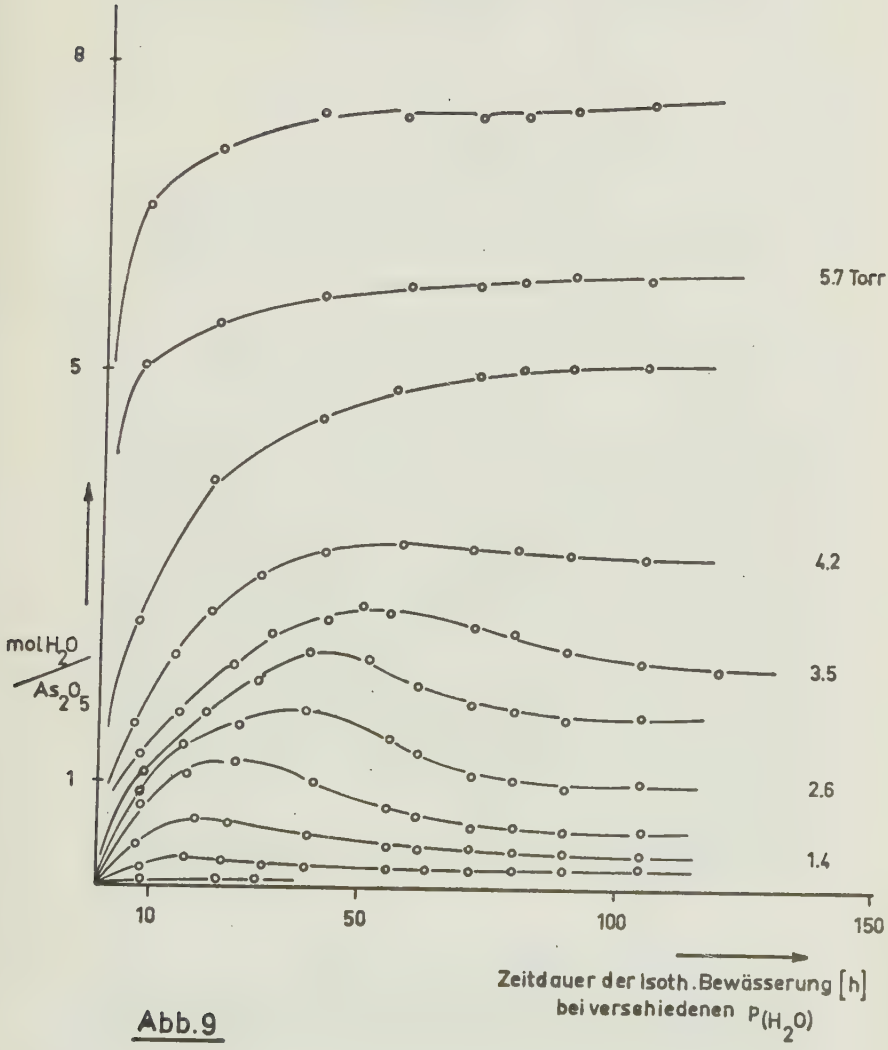

8
5
1
mol H_2O / As_2O_5
5.7 Torr
4.2
3.5
2.6
1.4
10
50
100
150
Zeitdauer der Isoth. Bewässerung [h]
bei verschiedenen $P(H_2O)$

Abb. 9

4. UNTERSUCHUNGEN AN ANTIMON-V-AQUOXYDEN

4.1 Darstellung der Präparate

4.11 Hydrolyse von Antimon-V-Chlorid

Die in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung von Antimon-V-Aquoxyden (25) beruhen fast ausschließlich auf der Hydrolyse von Antimon-V-Chlorid. Sie unterscheiden sich zumeist in der Wahl der zur Hydrolyse verwendeten Lösung und der Reaktionstemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Darstellungsweise nachgefahren, die von JANDER und SIMON (15) neben anderen angegeben wird.

Die Hydrolyse erfolgt beim Eintropfen von Antimon-V-Chlorid in siedendes Chlorwasser. Schon während der Reaktion scheidet sich kolloidales Antimon-V-Aquoxyd aus, das jedoch im Gegensatz zur Vorschrift oben angegebener Autoren nur sehr langsam sedimentiert. Der Niederschlag ist in diesem Zustand nicht filtrierbar, Reinigen durch wiederholtes Dekantieren führt neben großen Substanzverlusten zu einem Produkt, das immer langsamer sedimentiert. Erhält man in zeitraubender Prozedur ein Präparat, dessen überstehende Spülflüssigkeit frei von Chlorionen ist, von den Autoren als Kriterium für die Reinheit angeführt, so enthält das Aquoxyd stets noch große Mengen an Chlorid, das nachweisbar ist, wenn man einen Teil des Präparates mit Natriumhydroxyd aufschließt und den Chloridtest durchführt.

Auf Grund dieser Schwierigkeiten wurde von einer weiteren Ausarbeit dieses Verfahrens abgesehen.

4.12 Kationenaustausch von Hexahydroxoantimonaten

Um fremdionenfreies Antimon-V-Aquoxyd darzustellen, wurde in dieser Arbeit ein anderer Weg eingeschlagen. Schon im Kapitel 3.13 über Arsen-V-Aquoxyde

konnte mit Erfolg ein sauberes Präparat durch Kationenaustausch von Arsenaten erhalten werden. So kam dieses Verfahren auch hier zur Anwendung. Als stark saurer H-Austauscher wurde Amberlite IR-120 eingesetzt.

Aktivierung des Austauschers: Amberlite IR-120, 20 - 50 mesh, hochgereinigt in H^+-Form wurde 30 min mit 10%iger Salzsäure p.a. Merck unter Rühren regeneriert (4 ltr Säure/ltr Harz). Nach Abdekantieren der Säure kam der Austauscher unter Klopfen in die Säule (ca. 15 mm Ø) und wurde mit bidestilliertem Wasser chloridfrei bis zur neutralen Reaktion gewaschen (ca. 50 Tr./min, Spülvolumen 2-3 ltr Wasser/50 ml Harz).

Kationenaustausch: 0.02 mol Kaliumhexahydroxoantimonat p.a. Merck Mol.-Gewicht 262.90 wurden in 1 ltr. bidest. Wasser unter Rühren und Erhitzen auf 70° C gelöst, vom verbleibenden, geringen Rückstand über Blaubandfilter abfiltriert und über den Austauscher gegeben (Durchlaufgeschwindigkeit ca. 50 Tr./min). Die ersten 80 - 100 ml Durchlauf wurden verworfen. Die oben angegebene geringe Konzentration darf nicht überschritten werden, da sonst Gefahr besteht, daß sich nach dem Austausch in der Säule festes Antimon-V-Aquoxyd ausscheidet. Die Antimonatlösung hat vor dem Austausch einen pH-Wert von ca. 5, danach als verdünnte Antimonsäuren einen solchen von ca. 2. Der Durchlauf dauerte ca. 8 h, war völlig klar und blieb es auch für mindestens weitere 24 h. Erst danach trat eine leichte Opaleszenz der Lösung auf, die dann allerdings immer stärker wurde. Das ausgeschiedene Antimon-V-Aquoxyd ist nicht filtrierbar, selbst nicht über Membranfilter. Der ausgetauschte Anteil der Säule ist erkennbar an einem sehr viel helleren Farbton. So ist es möglich, visuell die Austauscherkapazität zu verfolgen und die Menge an Antimonat-Lösung entsprechend zu bemessen.

Die Einengung des Eluates mit zum Teil recht erheblichen Mengen an ausgeschiedenen Aquoxyden erfolgte im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum und Heizbadtemperatur von 45 - 50° C bei kontinuierlichem Zulauf (ca. 1 ltr/1,5 h). Es blieb ein trocken erscheinendes, leicht gelb gefärbtes

Pulver zurück, das sich schon durch die Rotation des Kolbens von der Wandung völlig ablöste.

Dieses Präparat wurde anschließend verschiedenen Trockenmitteln ausgesetzt.

4.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Antimon-V-Aquoxyden

4.21 IR-Spektren

4.211 Antimon-V-Aquoxyde unterschiedlichen Entwässerungsgrades

Es wurden IR-Spektren von Antimon-V-Aquoxyden aufgenommen, die verschieden starken Trockenmitteln über eine längere Zeitspanne (ca. 1 - 4 Wochen) ausgesetzt waren, Abb. 12 und 13.

Die Spektren zeigen außer den sehr breiten und starken Banden des freien Wassers um 3400 und 1635 cm^{-1} keine weiteren, die auf das Vorhandensein von OH-Gruppen Rückschlüsse zulassen. Es ist ersichtlich, daß eine kontinuierliche Beziehung zwischen Intensität der beiden Banden und Stärke des Trockenmittels vorliegt.

Vergleicht man die beiden Spektren einerseits des Präparates, wie es nach 4.12 beschrieben aus dem Rotationsverdampfer anfällt und andererseits einem solchen, das mehrere Tage offen feuchter Luft ausgesetzt war, so zeigt sich, daß letzteres neben wesentlich weniger freiem Wasser, was auch gravimetrisch nachzuweisen ist, andeutungsweise eine Bande im Bereich von 1100 cm^{-1} enthält, die ihrer Lage nach einer SbOH-Schwingung zugeordnet werden kann. Der erste Oberton dieser Schwingung bei 2150 cm^{-1} ist ebenfalls schwach vorhanden. Dies ließe die Vermutung zu, daß sich bei Alterung des Präparates OH-Gruppen aus freiem Wasser bilden können. Überläßt man diese Substanzen noch länger solcher Trocknung, so treten besagte Banden noch etwas stärker hervor. Trotzdem läßt sich Endgültiges auf Grund der geringen Intensität der Banden nicht sagen.

4.212 Thermisch abgebaute Präparate

Die IR-Spektren von Antimon-V-Aquoxyd, das bei 350° C entwässert wurde und nach der Analyse kein Wasser mehr enthält, zeigen in Übereinstimmung

hiermit, abgesehen von SbO-Gitterschwingungsbanden im Bereich von 500 - 800 cm^{-1}, keine substanzeigenen Absorptionsbanden, Abb. 14.

4.213 Getemperte Präparate

Antimon-V-Aquoxyd wurde ohne vorherige Trocknung in einem Bombenrohr eingeschmolzen ca. 4 Wochen bei einer Temperatur von ca. 280° C getempert. Die Substanz, die normalerweise schwach gelb gefärbt ist, nimmt bei dieser Temperatur einen orangegelben Farbton an, der jedoch beim Abkühlen wieder in Blaßgelb übergeht.

Von der so behandelten Substanz wurden IR-Spektren aufgenommen, die ein grundsätzlich anderes Bild zeigen, Abb. 15.

Es fehlen völlig die Banden des freien Wassers bei 3400 und 1630 cm^{-1}. Statt dessen tritt eine starke, scharfe Bande bei 3230 cm^{-1} und zwei weitere starke und breite bei 1100 und 1200 cm^{-1} auf, von denen die erstere den ν-SbOH-, die beiden letzteren δ-SbOH-Schwingungen zugeordnet werden können (6). Außerdem ist auch noch andeutungsweise die erste Oberschwingung von δ-SbOH bei 2140 cm^{-1} vorhanden.

Weiterhin befindet sich in diesem Spektrum eine starke, breite Bande bei 1440 cm^{-1}, die in Form und Stärke auf Kohlendioxyd schließen läßt.

Faßt man diesen Befund zusammen, so ist anzunehmen, daß es sich bei dieser Substanz um ein Antimon-V-Hydroxyd handeln muß. Dafür spricht auch das Vorhandensein der Bande von CO_2, die in den anderen Spektren völlig fehlt. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den im folgenden unter 4.22 angeführten der Protonenresonanz.

Um jedoch Endgültiges sagen zu können, müßten Spektren eines deuterierten Präparates zur Deutung herangezogen werden. Das ist allerdings wegen der Art der Darstellung über Ionenaustausch nicht möglich. Versuche einer Deuterierung durch wiederholtes Emulgieren mit D_2O und anschließendes

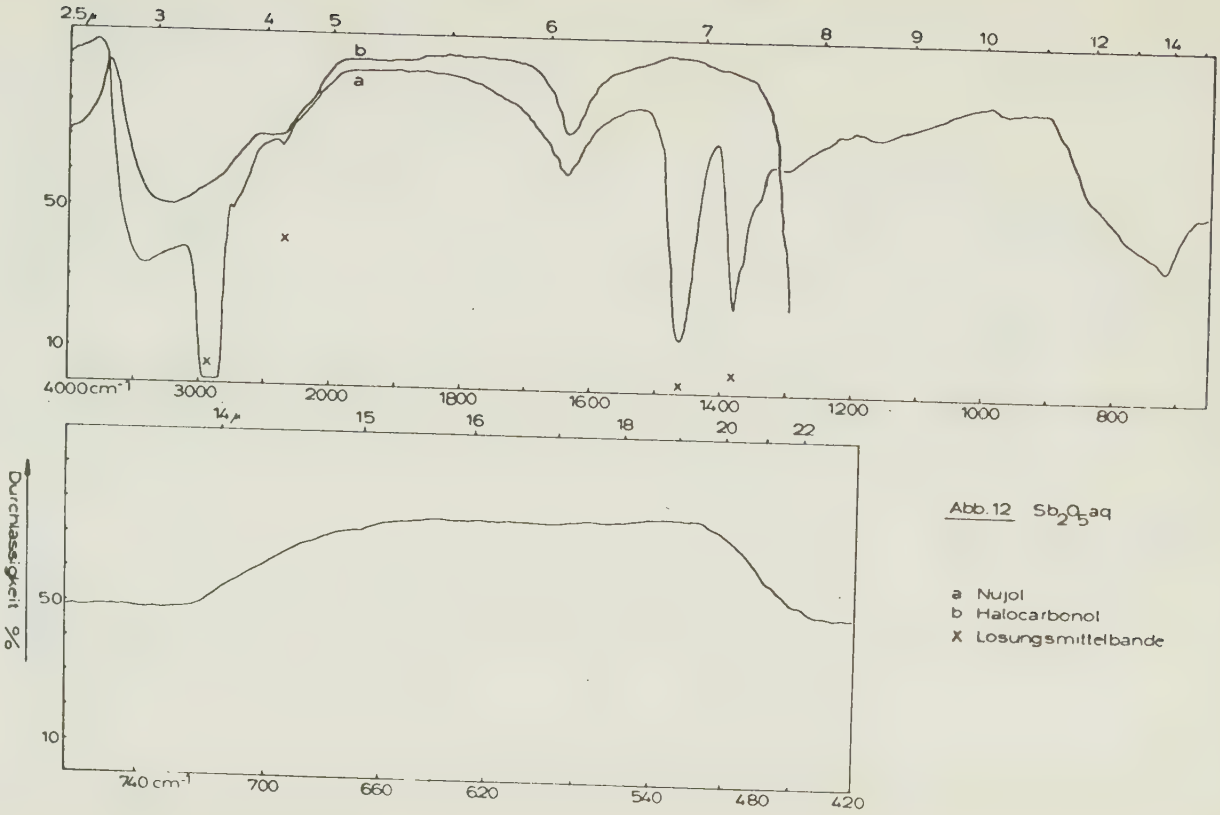


Abb. 12 Sb_2O_5 aq

a Nujol
b Halocarbonol
X Lösungsmittelbande

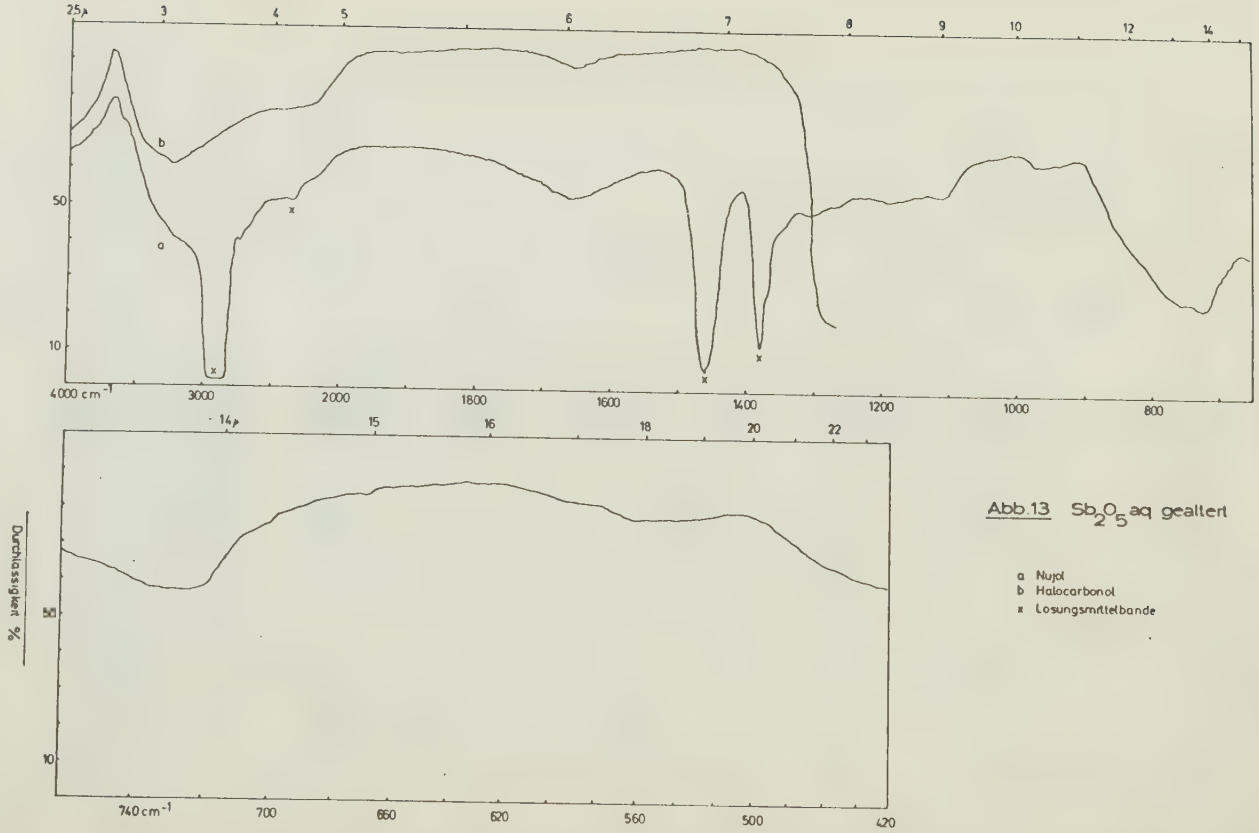


Abb.13 Sb_2O_5 aq gealtert

a Nujol
b Halocarbonol
x Lösungsmittelbande

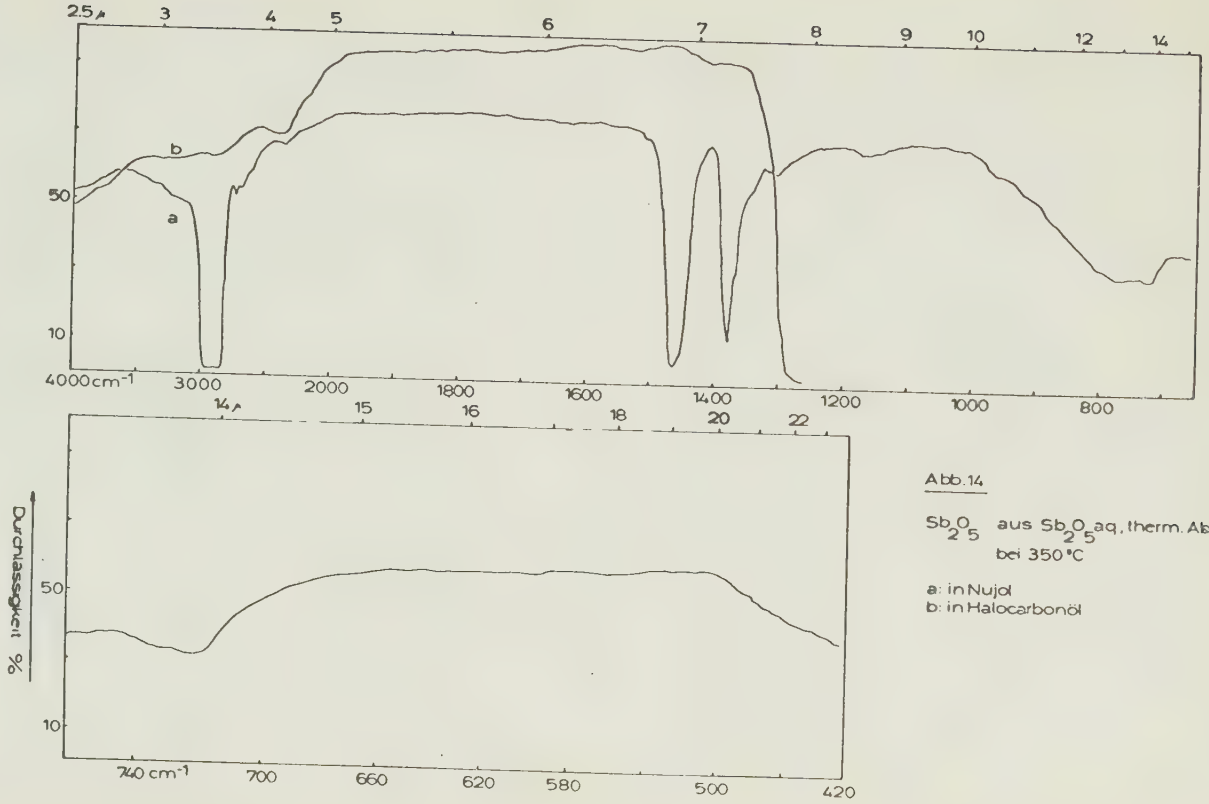


Abb.14

Sb_2O_5 aus Sb_2O_5aq., therm. Abbau bei 350 °C

a: in Nujol
b: in Halocarbonöl

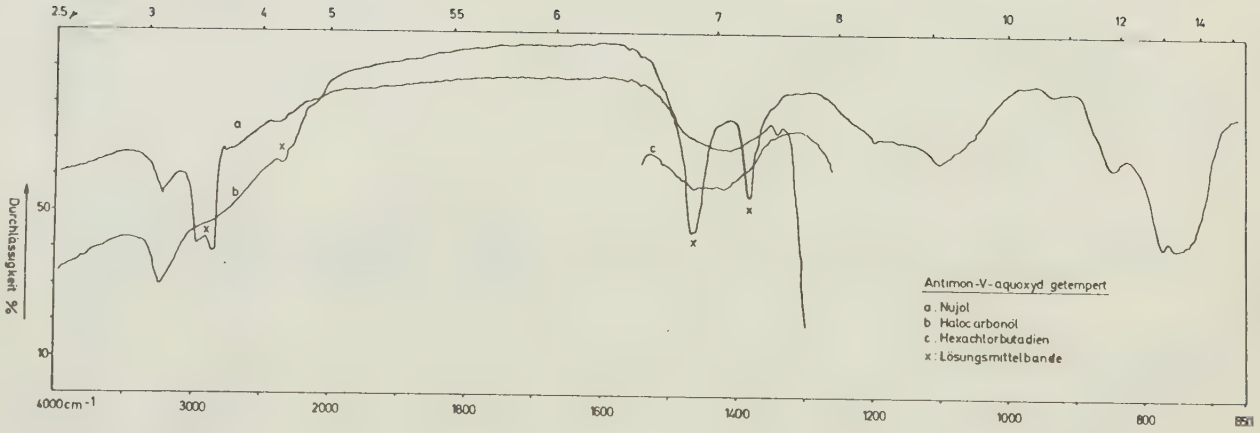

2.5
3
4
5
55
6
7
8
10
12
14
Durchlässigkeit %
50
10
a
b
c
x
x
x
x
x
Antimon-V-aquoxyd getempert
a. Nujol
b Halocarbonöl
c. Hexachlorbutadien
x: Lösungsmittelbande
4000cm-1
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650

Abb 15

Entwässern oder Tempern bei Gegenwart von D_2O führten zu keinem Austausch.

4.22 Protonenresonanz von Antimon-V-Aquoxyden

Die KMR-Spektren von Antimon-V-Aquoxyden zeigen bei Zimmertemperatur ausschließlich scharfe Signale von freiem Wasser herrührend, die bei tiefen Temperaturen verschwinden. Dieser Befund stimmt überein mit den Ergebnissen der IR-Spektren.

Ein anderes Bild zeigt das KMR-Spektrum des unter 4.213 beschriebenen, getemperten Präparates, Abb. 16. Sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei ca. - 180° C erscheint ein breites Signal mit einem Peak-zu-Peak-Abstand von ca. 10 Gauss. Dies weist auf das Vorhandensein von ausschließlich OH-Gruppen hin, was wiederum mit den Ergebnissen aus den IR-Spektren vereinbar ist.

4.23 Temperaturabhängige Untersuchungen an Antimon-V-Aquoxyden

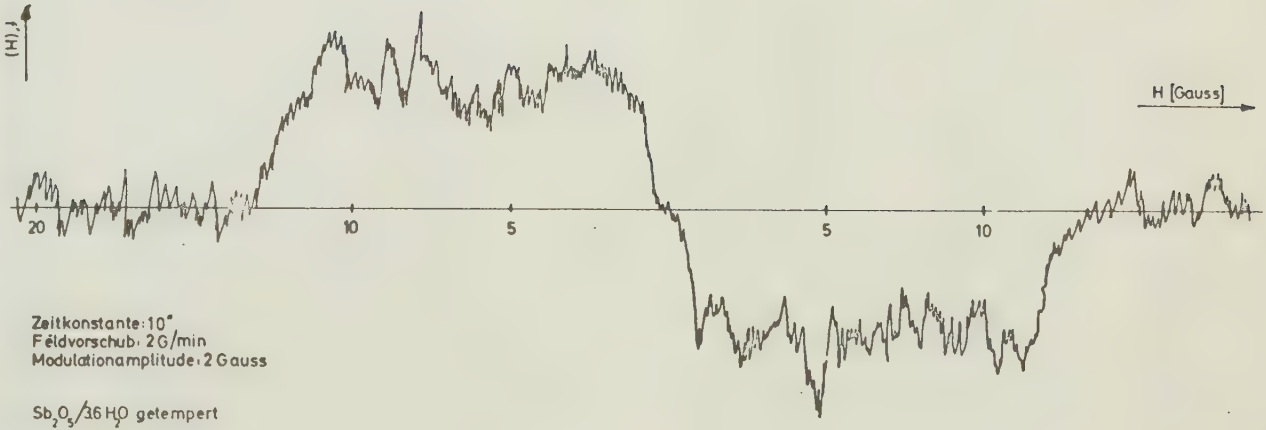
4.231 Differentialthermoanalyse

In den DTA-Kurven, Abb. 17, von verschieden getrockneten Antimon-V-Aquoxyden erscheinen reproduzierbar zwei breite Maxima bei 135 und 320° C, die beide auf Grund von Analysenbefunden einer Wasserabgabe zugeordnet werden können. Die Höhe der beiden Extrema sind abhängig von der Art der Trocknung. Wird der Substanz vor dem Abbau mit scharfen Trockenmitteln Wasser entzogen, so sind die Maxima weniger ausgeprägt.

Nach Durchlauf des ersten Maximums ist bei 250° C. fast die gesamte Menge an Wasser abgegeben, dem zweiten Maximum entspricht eine weitere Wasserabgabe von ca. 0.4 mol. Ausführliche Analysenergebnisse sind unter 4.24 angegeben.

Weitere Diskontinuitäten, vor allem solche, die auf eine Sauerstoffabgabe unter Gitterumwandlungen schließen ließen, treten in dem untersuchten Bereich bis 420° C nicht auf.

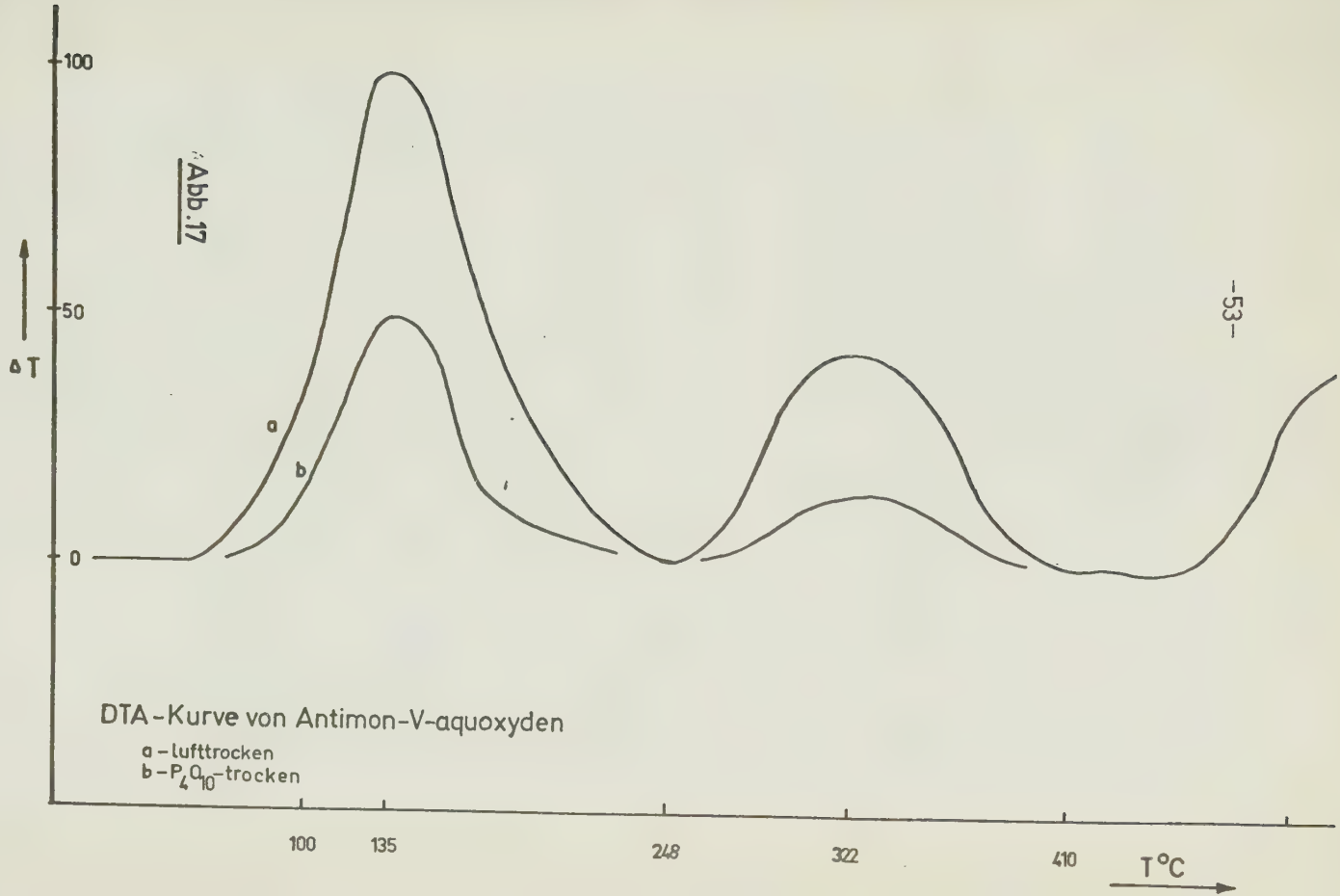
Abb. 16



Zeitkonstante: 10"
Feldvorschub: 2 G/min
Modulationamplitude: 2 Gauss

$Sb_2O_5/3.6\,H_2O$ getempert

Abb. 17



DTA-Kurve von Antimon-V-aquoxyden

a – lufttrocken
b – P_4O_{10}-trocken

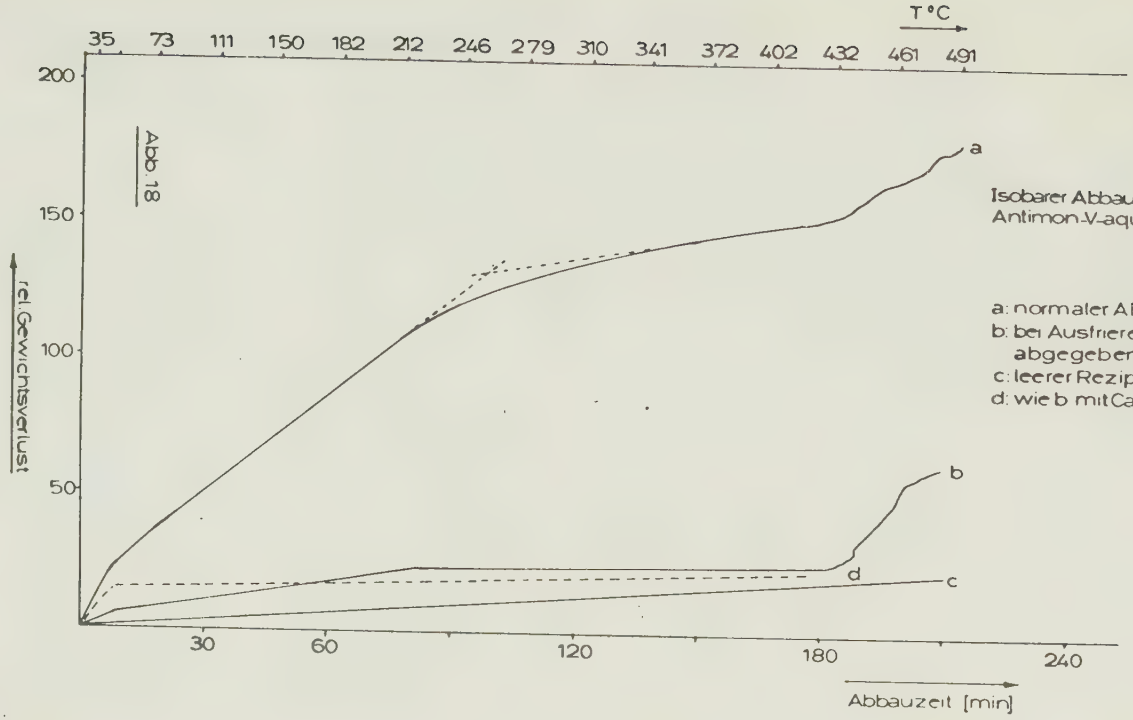
4.232 Isobarer Abbau

Der isobare Abbau wurde nach 2.4 mit dem Sorboprint vorgenommen. In Abb. 18 ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Anzahl der Ventilbetätigungen als Maß für das beim Abbau abgegebene Gasvolumen und der konstant gesteigerten Aufheiztemperatur wiedergegeben.

Der Kurvenverlauf entspricht in seinen Diskontinuitäten dem der Differentialthermoanalyse. Auch hier erfolgt nach einem konstanten Anstieg, während dem die Hauptentwässerung abläuft, ein Knickpunkt bei ca. 250° C, was in der Differentialthermoanalyse dem Abschluß des ersten Maximums gleichzusetzen ist. Im Anschluß daran folgt ein weniger stark geneigter und linearer Verlauf bis etwa 400° C. Dieser Teil entspricht dem zweiten Peak der DTA. Hierauf wird der Kurvenverlauf sehr unstetig, was auf eine beginnende Sauerstoffabgabe zurückzuführen ist.

Die zu Anfang des Abbaues sichtbare, stärkere Neigung ist zu erklären durch eine Entgasung der Probe bei beginnendem Temperaturanstieg und damit ohne Einfluß auf die oben beschriebene Deutung. Dieser Effekt wird ebenso bei Eichmessungen mit Calciumsulfat-Dihydrat beobachtet und verschwindet auch nicht nach Zwischenschalten einer Kondensationsfalle zum Ausfrieren von Wasser, was mit der Desorption von Sauerstoff bzw. Stickstoff in Einklang steht. Dieser Effekt ist bei ca. 50° C abgeschlossen.

In Parallelversuchen wurde das abgegebene Wasser ausgefroren, um Aussagen darüber machen zu können, ob Sauerstoff während des Abbaues abgegeben wird. Von SIMON und THALER (18) wird darauf hingewiesen, daß zusammen mit der Entwässerung ab ca. 100° C eine stetige Umwandlung zu dreiwertigen Antimonaquoxyden unter Sauerstoffabgabe abläuft. Wie aus den Kurven zu ersehen ist, tritt eine eindeutige Sauerstoffabgabe erst oberhalb ca. 420° C auf. Bis zu dieser Temperatur verläuft die Kurve innerhalb der Streubreite, gebildet von Abbauverläufen der Eichsubstanz $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und leerem Rezipienten.


T °C
35 73 111 150 182 212 246 279 310 341 372 402 432 461 491
200
150
100
50
rel. Gewichtsverlust
Abb. 18
a
b
c
d
30 60 120 180 240
Abbauzeit [min]
Isobarer Abbau von Antimon-V-aquoxyd
a: normaler Abbauverlauf
b: bei Ausfrieren des abgegebenen Wassers
c: leerer Rezipient
d: wie b mit $CaSO_4$ -Dihydrat

Jedoch läßt sich infolge des relativ hohen Untergrundes bei diesen Versuchen eine Abgabe sehr geringer Mengen Sauerstoffs, was auch als Erklärung für das Auftreten einer Farbvertiefung bei den abgebauten Substanzen angeführt werden kann, nicht völlig ausschließen.

4.24 Wasserbestimmungen und Antimon-V-Analysen

Die Wasserbestimmungen wurden bei Temperaturen von 240 - 250° C bzw. 360 - 380° C vorgenommen. Diese Temperaturbereiche ergeben sich aus den DTA- und isobaren Abbauversuchen, wonach im unteren die Haupt-, im oberen die Restentwässerung abgeschlossen ist.

Ein lufttrockenes Antimon-V-Aquoxyd entspricht der Bruttozusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 4.4H_2O$. Bei einer scharfen Trocknung über Phosphorpentoxyd verliert dieses Präparat weitere 0.7 - 0.9 mol Wasser, so daß nun ein Aquoxyd der Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 3.6H_2O$ vorliegt. Mit dieser Substanz wurden die thermischen Abbaureaktionen ausgeführt. Eine Entwässerung bei Temperaturen von 240 - 250° C führt unter Abgabe von ca. 3.2 mol H_2O zu einem $Sb_2O_5 \cdot 0.4H_2O$. Die vollständige Entwässerung wird bei 360 - 380° C vorgenommen und liefert ca. 3.6 mol H_2O. Oberhalb dieser Temperatur konnte keine Wasserabgabe mehr gefunden werden, weshalb dieser Substanz, gestützt durch den analytisch bestimmten Antimon-V-Gehalt, innerhalb einer etwas erhöhten Fehlerbreite die Zusammensetzung des fünfwertigen, wasserfreien Oxyds zugeschrieben werden kann.

Näheres bezüglich der Wasserbestimmungen und der Antimon-V-Analysen ist in den folgenden Tabellen angeführt.

1. Analyse von lufttrockenem Antimon-V-Aquoxyd

ca. $Sb_2O_5 \cdot 4.4\ H_2O$

Einwaage (mg)	Sb_2O_5-Gehalt (mg)	Wassergehalt, berechnet aus Diff. (mg)	Wassergehalt durch therm. Abbau bei 380°C (umgerechnet auf Einwaage für Sb^V-Best.) Absorptionsrohr (mg)	Substanzverlust (mg)	Mittel aus Wassergehalten (mg)	mol H_2O / Sb_2O_5
432.5	344.5	88.0	86.2	85.8	86.7	4.53
228.6	182.4	46.2	44.8	44.6	45.2	4.44
631.2	506.5	124.7	123.8	125.2	124.6	4.42

Qualitative Prüfung auf Sb^{III} verlief negativ

2. Analyse von P_4O_{10}-trockenem Antimon-V-Aquoxyd

ca. $Sb_2O_5 \cdot 3.6\ H_2O$

(dieser Zusammensetzung entspricht ebenfalls das durch Tempern erhaltene Präparat nach 4.213)

231.8	192.8	39.0	38.6	38.9	38.8	3.63
245.7	204.1	41.6	40.2	41.0	40.9	3.60
224.6	186.4	38.2	37.5	37.7	37.8	3.65

Qualitative Prüfung auf Sb^{III} verlief negativ

3. Analyse völlig entwässerter Substanz

(P_4O_{10} trocken in Pt-Tiegel (offen) 4 h bei 360° C entspr. nach 2. Max. DTA)

Einwaage (mg)	Sb_2O_5-Gehalt (mg)	Abweichung (%)
156.8	154.2	- 1.7
124.3	122.8	- 1.2
168.4	167.2	- 0.7

Eine qualitative Prüfung auf Sb^{III} verlief negativ. Analytische Ergebnisse für die Wasserbestimmung anzugeben, erscheint nicht sinnvoll, da sie innerhalb der Streuung des Blindwertes liegen.

4. Analyse von teilweise entwässerter Substanz

(P_4O_{10} trocken in Pt-Tiegel (offen) 4 h bei 250° C entspr. nach 1. Max. DTA)

Einwaage (mg)	Sb_2O_5-Gehalt (mg)	Wassergehalt, berechnet aus Diff. (mg)	Wassergehalt durch therm. Abbau bei 250° C (umgerechnet auf Einwaage für Sb^V-Best.) Absorptionsrohr (mg)	Substanzverlust (mg)	Mittel aus Wassergehalten (mg)	mol H_2O/ Sb_2O_5
213.8	209.3	4.0	3.9	4.2	4.2	0.36
194.5	190.0	4.5	3.8	4.0	4.1	0.39
203.4	199.4	4.0	3.8	4.5	4.1	0.37

Qualitative Analyse auf Sb^{III} verlief negativ

4.25 Röntgenographische Vergleiche

Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden von folgenden Präparaten hergestellt:

1) lufttrocken, Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 4.4\ H_2O$
2) P_4O_{10}-trocken, Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 3.6\ H_2O$
3) unter Ölpumpenvakuum ca. 10^{-2} Torr/25° C gefriergetrocknet, Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 3.5\ H_2O$
4) bis 250° C entwässert, Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 0,4\ H_2O$
5) bis 360° C entwässert, Zusammensetzung Sb_2O_5 wasserfrei
6) P_4O_{10}-trocken, bei 280° C ca. 4 Wochen lang unter Eigendruck getempert, Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 3.6\ H_2O$
7) Antimontrioxyd p.a. Merck, calciumchloridtrocken

Als Beleg für die Einphasigkeit der Präparate kann nur angeführt werden, daß die Debye-Scherrer-Diagramme einer Substanz aus wiederholter Darstellung identisch sind.

Die Diagramme sind in den folgenden Abb. 19 und 20 angeführt.

1) 2) 3)

Nr.	2 ϑ	Int./20
1	14.7	20
2	28.5	17
3	29.8	19
4	34.5	4
5	37.7	3
6	42.6	1
7	45.3	4
8	49.6	7
9	52.1	5
10	58.3	3
11	59.0	7
12	62.0	3
13	64.0	3
14	69.5	3
15	73.0	1

4)

Nr.	2 ϑ	Int./20
1	15.1	11
2	29.2	7
3	30.6	20
4	35.4	5
5	46.5	1
6	51.0	5
7	53.5	1
8	60.6	4

5)

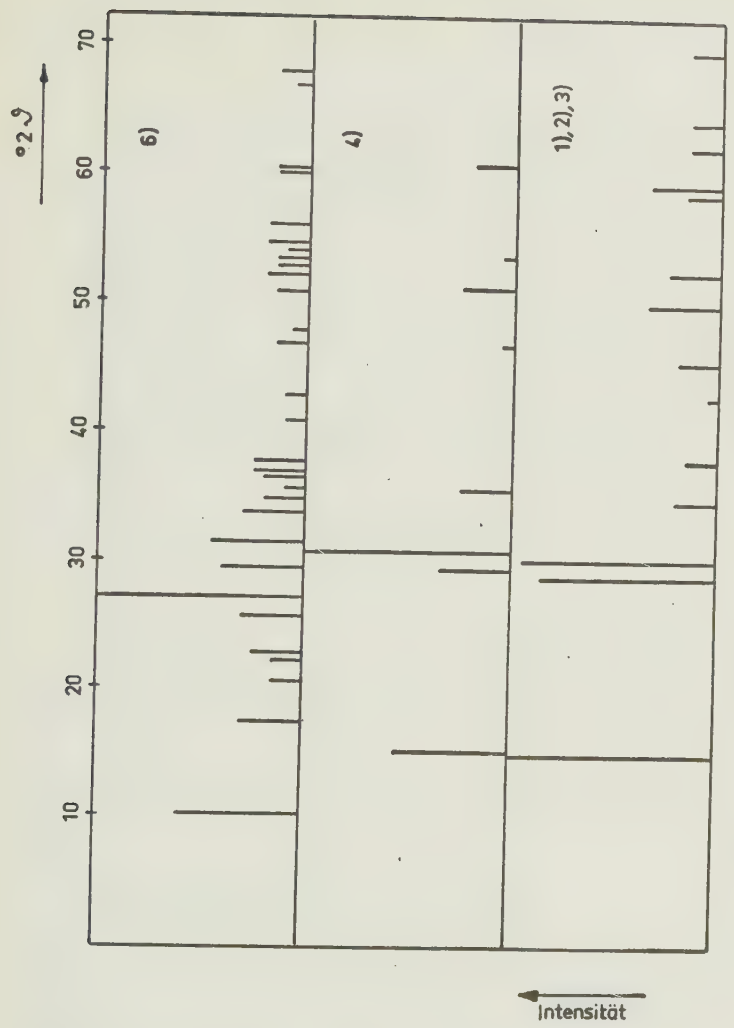
Nr.	2 ϑ	Int./20
1	10.4	6
2	14.7	6
3	28.6	5
4	29.8	20
5	34.7	5
6	45.6	1
7	50.0	7
8	52.4	1
9	58.6	1
10	59.3	5
11	62.2	1
12	64.3	1
13	70.0	1

6)

Nr.	2 ϑ	Int./20
1	10.4	12
2	17.4	6
3	20.5	3
4	21.1	3
5	22.5	5
6	25.5	6
7	26.9	20
8	29.2	8
9	31.4	9
10	33.5	6
11	34.7	4
12	35.5	2
13	36.2	4
14	36.8	5
15	37.5	5
16	40.5	1.5
17	42.7	2
18	46.5	3
19	47.8	1.5
20	50.7	3
21	52.0	4
22	52.5	3
23	53.3	3
24	54.0	2
25	54.5	4
26	55.8	4
27	60.1	3
28	60.6	3
29	66.7	1.5
30	67.7	3

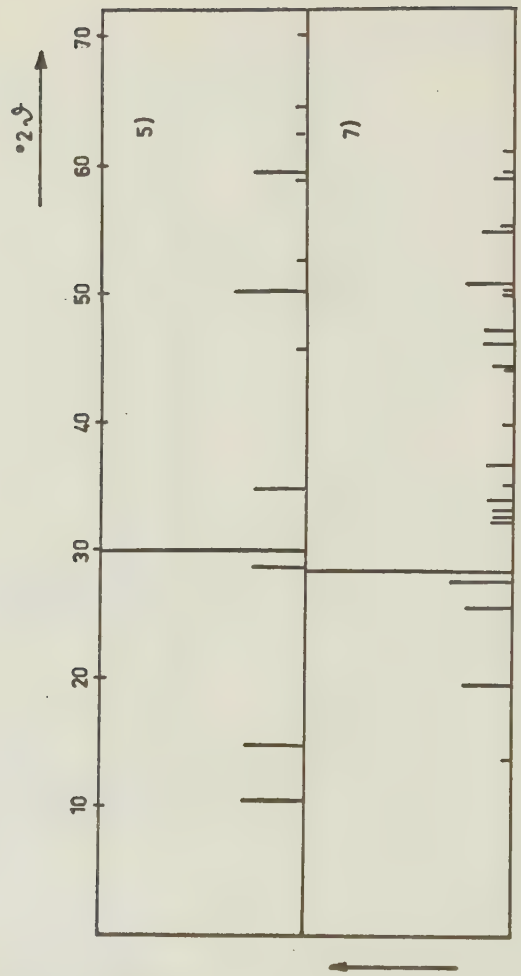
7)

Nr.	2 ϑ	Int./20
1	13.7	1
2	19.4	4.5
3	25.5	4.5
4	27.6	6
5	28.4	20
6	32.1	2
7	32.6	2
8	33.0	2
9	33.8	2.5
10	35.0	1
11	36.5	2.5
12	39.6	1
13	43.9	1
14	44.3	2
15	46.0	3
16	47.0	3
17	49.6	1
18	50.1	1
19	50.5	4.5
20	54.5	3
21	55.0	1
22	58.7	2
23	59.2	1
24	60.8	1



DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Antimon-V-aquoxyde

Abb.19



zu Abb.19

Abb.20

5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1 Arsen-V-Aquoxyde

Für die Untersuchung an Arsen-V-Aquoxyden wurden neben den klassischen Methoden wie Differentialthermoanalyse, Röntgenspektren und chemische Analysen moderne Verfahren wie Protonenresonanz und vor allem die Ultrarotspektroskopie eingesetzt.

Die Differentialthermoanalyse wurde in Unterschied zu früheren Arbeiten in einer abgeschlossenen Apparatur vorgenommen, um der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen Rechnung zu tragen. Auf diese Weise konnten thermische Abbaureaktionen durchgeführt werden, die wegen ihrer guten Reproduzierbarkeit, ergänzt durch chemische Analysen, weitere Aussagen bezüglich der Entwässerung zulassen.

Der Bewässerungsverlauf von wasserfreiem Arsen-V-Oxyd bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrucken wurde untersucht.

In den IR-Spektren von definierten Hydrat- und Deuteratstufen wurden Bandenzuordnungen bezüglich der AsOH-Valenz- und Deformationsschwingungen vorgenommen. Das Auftreten entsprechender Absorptionsbanden zeigt ebenso das Vorhandensein von freiem Wasser.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit der Protonenresonanz stimmen mit denen der IR-Spektroskopie überein.

5.2 Antimon-V-Aquoxyde

Im Unterschied zu früheren Arbeiten kam für diese Untersuchungen ein fremdionenfreies Antimon-V-Aquoxyd, hergestellt über Kationenaustausch, zur Anwendung.

Es wurden moderne Methoden wie IR-Spektroskopie und Protonenresonanz neben klassischen wie DTA, isobarer Abbau, chemische Analyse und Röntgenspektren eingesetzt.

Die Annahme bestätigte sich, daß die Eigenschaften der Präparate beträchtlich von der Art der Darstellung abhängen.

Die kristallinen Aquoxyde ohne thermische Nachbehandlung enthalten das Wasser in beweglicher Form, adsorptions- oder kapillargebunden. IR- und NMR-Spektren geben keinen Hinweis auf das Vorhandensein von OH-Gruppen.

DTA und isobarer Abbau zeigen übereinstimmenden Verlauf bezüglich der Entwässerung. Eine gleichzeitig mit der Entwässerung einsetzende Abgabe von Sauerstoff konnte nicht bestätigt werden.

Mit Hilfe thermischer Nachbehandlung des Ausgangspräparates im Bombenrohr wurde ein Aquoxyd erhalten, das sich IR- und NMR-spektroskopisch als kristallines, wasserfreies Hydroxyd des fünfwertigen Antimons erwies.

LITERATURVERZEICHNIS

1. O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961)
2. H. Cohn, C.K. Ingold u. H.G. Poole, J. chem. Soc. 1952, 4272
3. G. Jander u. H.J. Ostmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 315, 241 (1962)
4. D. Jain u. A. Banergee, J. inorg. a. nuc. Chem. 19, 177 (1961)
5. J.le Febvre u. H. Maria, Compt. Rend. 256, 4219 (1963)
6. H. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. 301, 166 (1959)
7. E. Thilo et al, Angew. Chem. 76, 714 (1964)
8. J.R. v. Wazer, Phosphorus and its compounds 1958
9. E. Thilo u. L. Kolditz, Z. anorg. u. allgem. Chem. 278, 122 (1955)
10. E. Thilo u. I. Plaetschke, Z. anorg. Chem. 260, 297 (1949)
11. A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. Chem. 161, 143 (1927)
12. A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. Chem. 246, 19 (1941)
13. N. Kolarow, Z. anorg. Chem. 246, 14 (1941)
14. A. Blazek et al, Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 1014 (1962)
15. G. Jander u. A. Simon, Z. anorg. Chem. 127, 71 (1923)
16. R. Zigmondy et al, Z. allgem. Chem. 75, 189 (1912)
17. G. Jander, Koll. Z. 23, 126 (1918)
18. A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. Chem. 161, 118 (1927)
19. A. Lottermoser, Z. Elektrochemie 33, 514 (1927)
20. G. Natta u. M. Baccaredda, Gazz. 66, 311 (1936)
21. A. Simon, Koll. Z. 46, 161 (1928)
22. J.P. Alimarin, Chem. Zentralblatt II 2363 (1941)
23. A.J. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis 1961
24. H. Guèrin, Bull. Soc. chim., France 1955, 1536
25. G. Brauer, Handbuch d. präp. Chemie 1960

Lebenslauf

Am 30. März 1934 wurde ich als Sohn des Reichsbahnsekretärs Julius Gieseler und seiner Ehefrau Minna geb. Steiner in Treuburg/Ostpreußen geboren.

Nach vier Grundschuljahren mußten wir im Frühjahr 1945 Ostpreußen verlassen. Vom Sommer 1947 bis zum Frühjahr 1955 besuchte ich das Realgymnasium in Bad Sooden-Allendorf, das ich im April 1955 nach dem Abitur verließ.

Für das Sommersemester 1955 erfolgte meine Immatrikulation an der Universität Göttingen in den Fächern Physik und Mathematik. Für das angestrebte Studienfach Chemie bestand zu diesem Zeitpunkt keine Aufnahmemöglichkeit. Die Umschreibung wurde erst zum Sommersemester 1956 vorgenommen. Im Mai 1958 legte ich hier in Göttingen das Diplomvorexamen ab. Im Mai 1961 folgte mit einer Arbeit über "Beiträge zur Trennung des Silbers von Blei" das Diplomhauptexamen ebenfalls an der Universität Göttingen. Seit August 1961 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft und seit November 1962 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am anorganisch-chemischen Institut der hiesigen Universität tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Correns, Franck, Glemser, Graeser, Jost, Hilsch, Schneider, Strehlow, Winkler, Zemann und Priv. Dozent Dr. Ziegler.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch